

Dissertation zum Thema

Quantenchemische Untersuchungen zur chemischen Bindung an Oberflächen

Entwicklung und Anwendung einer Energie-Dekompositions Methode

zur Erlangung des

Doktorgrades der Naturwissenschaften

(Dr. rer. nat.)

dem Fachbereich Chemie der Philipps-Universität Marburg

vorgelegt von

Dipl.-Chem.

Marc Raupach

aus

Leipzig

Eingereicht am 11.07.2015

Disputation am 14.07.2015

Erstgutachter: Dr. Ralf Tonner

Zweitgutachter: Prof. Dr. Gernot Frenking

Hochschulkennziffer: 1180

Originaldokument gespeichert auf dem Publikationsserver der
Philipps-Universität Marburg
<http://archiv.ub.uni-marburg.de>



Dieses Werk bzw. Inhalt steht unter einer
Creative Commons
Namensnennung
Keine kommerzielle Nutzung
Weitergabe unter gleichen Bedingungen
3.0 Deutschland Lizenz.

Die vollständige Lizenz finden Sie unter:
<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/3.0/de/>

Inhaltsverzeichnis

| | | |
|----------|--|-----------|
| 1 | Einleitung | 1 |
| 2 | Theoretischer Hintergrund und Methoden | 10 |
| 2.1 | Grundlagen der Dichtefunktionaltheorie zur Berechnung periodischer Modellsysteme | 13 |
| 2.1.1 | Dichtefunktionaltheorie | 13 |
| 2.1.2 | Rechnungen mit periodischen Randbedingungen | 15 |
| 2.1.3 | Die Dispersionsenergie | 17 |
| 2.1.4 | Näherung relativistischer Effekte | 18 |
| 2.2 | Vorstellung von Basissätzen | 20 |
| 2.3 | Geometrieoptimierung und Frequenzberechnung | 22 |
| 2.4 | Methoden zur Bindungsanalyse | 23 |
| 2.4.1 | Ladungsanalyse | 23 |
| 2.4.2 | Energie-Dekompositions-Analyse | 24 |
| 2.5 | Methodik | 27 |
| I | Erweiterung des EDA Schemas zur Analyse periodischer Systeme | 31 |
| 3 | Implementierung | 34 |
| 4 | Molekulare Testsysteme | 45 |
| 4.1 | Konvergenz der Ergebnisse | 46 |
| 4.2 | Vergleich mit EDA Ergebnissen | 49 |
| 4.2.1 | Verwendung von relaxierten, Spin-unbeschränkten Fragmenten | 53 |
| 5 | Zweidimensionale Testsysteme | 58 |
| 5.1 | Konvergenz der Ergebnisse | 59 |
| 5.2 | Vergleich der pEDA-Ergebnisse mit etablierten Methoden | 63 |
| 5.2.1 | Philipsen-EDA | 63 |

| | | |
|------------|---|------------|
| 5.2.2 | CSOV | 66 |
| 5.2.3 | Cluster-Ansatz EDA | 69 |
| II | Erweiterung des EDANOCV Schemas zur Analyse periodischer Systeme | 79 |
| 6 | Implementierung | 82 |
| 7 | Molekulare Testsysteme | 92 |
| 7.1 | Konvergenz der Ergebnisse | 92 |
| 7.2 | Vergleich mit EDANOCV Ergebnissen | 98 |
| 7.3 | Zweiatomige, molekulare Testsysteme | 101 |
| 7.3.1 | Das Wasserstoff-Molekül | 103 |
| 7.3.2 | Das Helium-Dimer | 106 |
| 7.3.3 | Das Stickstoff-Molekül | 107 |
| 8 | Anwendung für zwei- und dreidimensionale Modellsysteme | 114 |
| 8.1 | Konvergenz der Ergebnisse | 114 |
| 8.2 | Adsorption an der Silizium(001)-Oberfläche | 119 |
| 8.2.1 | Transfer chemischer Bindungsmodelle - CO, C ₂ H ₄ und C ₂ H ₂ auf Silizium(001) | 121 |
| 8.2.2 | Oberflächen-unterstützte Donor-Akzeptor-Wechselwirkung | 131 |
| 8.2.3 | Grenzgebiete der chemischen Bindung - Die stärkste Sauerstoff-Donor-Silizium-Akzeptor-Wechselwirkung | 141 |
| 8.3 | CO-Adsorption an der Rutil(110)-Oberfläche | 148 |
| 8.4 | Untersuchung des Einflusses der Ausbildung eines Molekülkristalls auf die N-B-Bindung des Amminboran-Komplexes | 154 |
| 9 | Zusammenfassung | 163 |
| 10 | Summary | 179 |
| III | Appendix | 181 |
| A | Vorarbeiten zur pEDA und pEDANOCV | 183 |
| A.1 | Die Philipsen-EDA | 183 |
| A.2 | CSOV | 185 |

| | |
|--|------------|
| B Grundlagen zum Programmpaket ADF-BAND | 188 |
| B.1 Basissätze und Fitfunktionen | 188 |
| B.2 <i>frozen core</i> Näherung | 190 |
| C Tabellen- und Abbildungsanhang | 194 |

Abbildungsverzeichnis

| | | |
|-----|---|----|
| 1.1 | Schematische Darstellung der Wechselwirkungsmatrix Σ | 5 |
| 1.2 | Zerlegung der Wechselwirkungsenergie ΔE_{int} entsprechend der EDA und EDANOCV. | 8 |
| 2.1 | Schematische Darstellung eines 1s-Orbitals eines H-Atoms in einer Einheitszelle (durchgezogener Kasten) und deren Nachbarzellen (gepunkteter Kasten). a) Kombination von Orbital entsprechend Gl. 2.24, b) Eine Kombination von Orbitalen, welche nicht durch Gl. 2.24 repräsentiert werden kann. | 16 |
| 2.2 | a) Schematische Darstellung der Einzelschritte zur Durchführung der EDA und zur Berechnung der Bindungsenergie. b) Schematische Darstellung der assoziierten Energieniveaus der berechneten Wellenfunktionen. | 26 |
| 3.1 | Schematische Darstellung der Koeffizientenmatrix $\mathbb{C}^{VOC/FOC}(\mathbf{k})$ und des Vektors $Occ(i, \mathbf{k})$ der Besetzungszahlen, welche die nicht-orthogonalisierten Fragmentorbitale $\{\chi_{i,A}(\mathbf{k})\}$ und $\{\chi_{i,B}(\mathbf{k})\}$ in der Repräsentation der VOC-Basis definieren. | 35 |
| 3.2 | Schematische Darstellung der Koeffizientenmatrix $\mathbb{C}^{VOC/FOC}(\mathbf{k})$ und des Vektors $Occ(i, \mathbf{k})$ der Besetzungszahlen mit gruppierten besetzten und unbesetzten Bereichen, welche die nicht-orthogonalisierten Fragmentorbitale $\{\chi_{i,A}(\mathbf{k})\}$ und $\{\chi_{i,B}(\mathbf{k})\}$ in der Repräsentation der VOC-Basis definieren. | 36 |
| 3.3 | Schematische Darstellung der Überlappmatrix $\mathbb{S}^{FOC/FOC}(\mathbf{k})$ und deren Submatrizen $\mathbb{S}_{o/o}^{FOC/FOC}(\mathbf{k})$, $\mathbb{S}_{v/v}^{FOC/FOC}(\mathbf{k})$ und $\mathbb{S}_{o/v}^{FOC/FOC}(\mathbf{k})$ | 37 |
| 3.4 | Schematische Darstellung der Überlappungsmatrix $\mathbb{S}^{FOC1/FOC1}(\mathbf{k})$ und deren Submatrizen $\mathbb{S}_{o/o}^{FOC1/FOC1}(\mathbf{k})$, $\mathbb{S}_{v/v}^{FOC/FOC}(\mathbf{k})$ und $\mathbb{S}_{o/v}^{FOC1/FOC}(\mathbf{k})$ | 38 |
| 3.5 | Schematische Darstellung der Überlappungsmatrix $\mathbb{S}^{FOC2/FOC2}(\mathbf{k})$, deren Submatrizen und der Koeffizientenmatrix $\mathbb{C}^{VOC/FOC2}(\mathbf{k})$ | 39 |
| 3.6 | Schematische Darstellung der Überlappmatrix $\mathbb{S}^{FOC3/FOC3}(\mathbf{k})$, deren Submatrizen und der Koeffizientenmatrix $\mathbb{C}^{VOC/FOC3}(\mathbf{k})$ | 39 |
| 3.7 | Flussdiagramm des Moduls <i>scf.f90</i> während einer pEDA Rechnung. | 43 |
| 3.8 | Flussdiagramm des Moduls <i>fragdrive.f90</i> von Philipsen und Baerends ^[69] , welches für Spin-unbeschränkte Systeme erweitert wurde. | 43 |
| 3.9 | Flussdiagramm des Moduls <i>fragpeda.f90</i> | 44 |

| | | |
|-----|--|----|
| 4.1 | Schematische Darstellung der verwendeten Fragmentierung zur Durchführung der pEDA der Verbindungen 1 bis 3 | 46 |
| 4.2 | a: Schematische Darstellung der methodischen Einschränkungen für offenschalige Fragmentwellenfunktionen für die EDA und die pEDA. b: Schematische Darstellung der energetischen Lage eines fiktiven 7-Elektronen-Systems als Spin-beschränkte, spinpolarisierte (unrelaxierte) und spinpolarisierte (relaxierte) Beschreibung. | 51 |
| 4.3 | Schnittebene für eine Differenzdichtedarstellung ($\rho(\text{EDA})-\rho(\text{pEDA})$) im Bereich von $\pm 0.1 \cdot 10^{-3}$) entlang der imaginären C-C-Bindung des promovierten Methylradikals. | 52 |
| 4.4 | Konturlinien-Darstellung der Differenzdichten entlang der Schnittebene durch ein Wasserstoff und ein Kohlenstoff für α - und β -Spindichte der β -spinpolarisierten Fragmente Methyl, Methylen und Methin. | 55 |
| 5.1 | Darstellung der k-Raum-Konvergenz der pEDA-Ergebnisse für die drei exemplarischen Testsysteme 4 , 8 und 6 mit steigender k-Punkt-Dichte. | 62 |
| 5.2 | Darstellung der H ₂ -Adsorption auf den (001)-Oberflächen von Pd und Cu mit Angabe des H-H-Abstands $d(\text{H-H})$ und dem Abstand des Wasserstoffmoleküls zur Brückenposition $d(\text{M-H}_2)$ | 64 |
| 5.3 | a) Reproduktion der Ergebnisse der Philipsen-EDA (gestrichelte Kurven) einschließlich der nun berechenbaren pEDA-Terme (durchgezogene Kurven) für die Verbindungen 4 und 5 . b) Darstellung einer Schnittebene der LDOS bei der Metalloberfläche im Energiebereich von E_{Fermi} bis $E_{\text{Fermi}}-2\text{ eV}$ durch die Brückenpositionen der einen Oberfläche und der darunter liegenden Atompositionen der anderen Oberflächen. | 65 |
| 5.4 | Links: Darstellung der drei betrachteten Superzellen der MgO(001)-Oberfläche mit den besetzten (Ads_{occ}) und unbesetzten Adsorptionspositionen (Ads_{vac}). Rechts: Darstellung der verwendeten Fragmentierung während der pEDA. | 67 |
| 5.5 | Schematische Darstellung der obersten Atomlage einer rekonstruierten Silizium(001)-Oberfläche durch eine (4×2)-Superzelle. | 70 |
| 5.6 | PBC: Berechnete Adsorptionsstruktur von CO auf einer (4×2)-Superzelle der Si(001)-Oberfläche. Cluster: Berechnete Adsorptionsstruktur von CO auf dem Si ₁₅ H ₁₆ -Cluster. Fragmentierung: Verwendete Fragmentierung während der EDA und pEDA. | 72 |
| 5.7 | Ausgewählte Fragment-Orbitale und deren Energieeigenwerte für die PBC- und Cluster-Struktur-Fragmente mit deren Eigenwerten. | 73 |

| | | |
|------|---|-----|
| 5.8 | PBC: Berechnete Adsorptionsstruktur von C_2H_2 auf einer (4×2) -Superzelle der Si(001)-Oberfläche. Cluster: Berechnete Adsorptionsstruktur von C_2H_2 auf dem $Si_{15}H_{16}$ -Cluster. Fragmentierung: Verwendete Fragmentierung während der EDA und pEDA. | 74 |
| 5.9 | Darstellung ausgewählter, einfach-besetzter Kristallorbitale (SOCO) und einfach-besetzter Molekülorbitale (SOMO) und deren Energieeigenwerte für die PBC- und Cluster-Struktur-Fragmente. | 75 |
| 6.1 | Vereinfachtes Flussdiagramm des Moduls <i>scf.f90</i> während einer pEDA-NOCV/pEDANOPR Rechnung. | 90 |
| 6.2 | Flussdiagramm des Moduls <i>fragpedanocv.f90</i> , welches die notwendigen NOCV/NOPR Eigenwerte und NOCV/NOPR Energiebeiträge für die pEDA-NOCV/pEDANOPR berechnet. | 91 |
| 7.1 | Vergleich der NOCV Deformationsdichten der EDANOCV- und pEDANOCV-Rechnungen für die Verbindung 1 | 100 |
| 7.2 | Vergleich der NOCV Deformationsdichten der EDANOCV- und pEDANOCV-Rechnungen für die Verbindung 2 | 101 |
| 7.3 | Vergleich der NOCV Deformationsdichten der EDANOCV- und pEDANOCV-Rechnungen für die Verbindung 3 | 102 |
| 7.4 | a) Darstellung der Ergebnisse der pEDA für die Analyse der Bindung in H_2 für unterschiedliche Abstände $d(H-H)$. b) Darstellung der Ergebnisse der pEDANOCV für die Analyse der Bindung in H_2 für unterschiedliche Abstände $d(H-H)$ | 104 |
| 7.5 | Darstellung der NOCV Deformationsdichten für die Bindungsanalyse von H_2 bei drei unterschiedlichen Abständen $d(H-H)$ | 105 |
| 7.6 | a) Darstellung der Ergebnisse der pEDA für die Analyse der Bindung in He_2 für unterschiedliche Abstände $d(He-He)$. b) Darstellung der Ergebnisse der pEDANOPR für die Analyse der Bindung in He_2 für unterschiedliche Abstände $d(He-He)$ | 106 |
| 7.7 | Darstellung der stärksten NOPR Deformationsdichte und der dazugehörigen NOCV Orbitale für He_2 bei einem Bindungsabstand von 1.0 \AA | 107 |
| 7.8 | Darstellung der Ergebnisse der pEDA für die Analyse der Bindung in N_2 für unterschiedliche Abstände $d(N-N)$ in \AA | 108 |
| 7.9 | Darstellung der NOCV Deformationsdichten für N_2 bei einem Bindungsabstand von 1.100 \AA | 109 |
| 7.10 | Darstellung der NOPR Deformationsdichten und der dazugehörigen NOPRs für N_2 bei einem Bindungsabstand von 1.100 \AA | 110 |

| | | |
|------|---|-----|
| 7.11 | Darstellung der Ergebnisse der pEDANOCV für die σ - und π -artige Orbitalrelaxation und der Ergebnisse der pEDANOPR für die beiden Pauli-Repulsionsterme für die Analyse der Bindung in N_2 für unterschiedliche Abstände $d(N-N)$ | 112 |
| 8.1 | Schematische Darstellung der Fragmentierung für unterschiedliche Bindungssituationen. | 120 |
| 8.2 | a) Darstellungen des Strukturausschnittes der Verbindung 7 . b) Darstellung der gewählten Fragmentierung, welche für die (p)EDANOCV verwendet wird. | 121 |
| 8.3 | Darstellung ausgewählter Kristallorbitale und deren Energieeigenwerte des CO-Fragments der Verbindung 7 | 122 |
| 8.4 | Darstellung ausgewählter NOCV Deformationsdichten der Verbindung 7 | 123 |
| 8.5 | Schematische Darstellung des Dewar-Chatt-Duncanson-Modells zwischen einem Nebengruppenmetall (TM) und einem Kohlenmonoxid (CO). | 124 |
| 8.6 | Darstellungen der Strukturausschnitte (Links) und der gewählten Fragmentierungen (Rechts) der Verbindungen 9 und 8 | 127 |
| 8.7 | Darstellung ausgewählter Kristallorbitale und Energieeigenwerte des Ethen- und des Ethin-Fragments der Verbindungen 9 und 8 | 128 |
| 8.8 | Darstellung ausgewählter σ -artiger NOCV Deformationsdichten der Verbindungen 9 und 8 | 129 |
| 8.9 | Darstellung weiterer ausgewählter σ -artiger NOCV Deformationsdichten der Verbindungen 9 und 8 | 130 |
| 8.10 | Darstellung ausgewählter π -artiger NOCV Deformationsdichten der Verbindungen 9 und 8 | 130 |
| 8.11 | Schematische Darstellung einer Spacer separierten Donor-Akzeptor-Wechselwirkung. | 131 |
| 8.12 | Darstellung eines Ausschnitts der Adsorptionsstrukturen der Verbindungen 10 und 11 | 132 |
| 8.13 | Darstellung ausgewählter Fragment-Kristallorbitale und deren Energieeigenwerte der Verbindungen 10 und 11 | 133 |
| 8.14 | Darstellung ausgewählter NOCV Deformationsdichten der Verbindungen 10 und 11 | 135 |
| 8.15 | Schematische Darstellung der vier ausgewählten Strukturisomere 12-a bis 12-d der Adsorption von BH_3 (A) und NH_3 (D) auf der (4×2) -Superzelle der Si(001)-Oberfläche. | 136 |

| | | |
|------|---|-----|
| 8.16 | Darstellung ausgewählter Fragment-Kristallorbitale und deren Energieeigenwerte des Strukturisomers 12-b ohne BH_3 - ($\text{NH}_3/\text{Si}(001)$) und ohne NH_3 -Fragment ($\text{BH}_3/\text{Si}(001)$). | 137 |
| 8.17 | Darstellung ausgewählter NOCV Deformationsdichten der Systeme 12-a und 12-b | 140 |
| 8.18 | Strukturausschnitte der Adsorbat-Oberflächen-Verbindungen 13 bis 18 in der Seiten- und Draufsicht. | 143 |
| 8.19 | Darstellung der NOCV Deformationsdichten der OH-verbundenen Adsorbat-Oberflächen-Verbindungen 13-OH bis 15-OH für die σ -Donierung vom Adsorbat zur Oberfläche. | 145 |
| 8.20 | Darstellung der NOCV Deformationsdichten der CO-verbundenen Adsorbat-Oberflächen-Verbindungen 15-CO und 16-CO für die σ -Donierung vom Adsorbat zur Oberfläche. | 146 |
| 8.21 | Darstellung der NOCV Deformationsdichten der Ether-verbundenen Adsorbat-Oberflächen-Verbindungen 17-ROR und 18-ROR für die σ -Donierung vom Adsorbat zur Oberfläche. | 146 |
| 8.22 | Darstellung der NOCV Deformationsdichten der CO-verbundenen Adsorbat-Oberflächen-Verbindungen 15-CO und 15-CO 180° für die σ -Donierung vom Adsorbat zur Oberfläche. | 147 |
| 8.23 | a) Strukturausschnitt der Verbindung 19 . b) Schematische Darstellung der Superzellen $c(1\times 1)$, $c(2\times 2)$ und $c(3\times 3)$ für die Verbindung 19 . c) Schematische Darstellung der Fragmentierung der Donor-Akzeptor-Wechselwirkung der Verbindung 19 | 149 |
| 8.24 | Darstellung ausgewählter Fragment-Kristallorbitale und deren Energieeigenwerte für die Superzellen $c(1\times 1)$ und $c(3\times 3)$ für die Adsorption von CO auf Rutil. | 150 |
| 8.25 | Darstellung ausgewählter NOCV Deformationsdichten für die Wechselwirkung von CO auf Rutil ($c(2\times 2)$). | 150 |
| 8.26 | Darstellung der dominantesten NOPR Deformationsdichte für die Wechselwirkung von CO auf Rutil ($c(1\times 1)$ und $c(3\times 3)$). | 152 |
| 8.27 | Darstellung ausgewählter NOPR Deformationsdichten, welche die repulsiven Wechselwirkungen innerhalb der Adsorbat-Monolage des COs repäsentieren. | 154 |
| 8.28 | Schematische Darstellung der Fragmentierung bezüglich der Bindungsanalysen des Amminboran-Moleküls (a) und der inter-(b) und (inter+intra)-Amminboran-Bindung (c) des Molekülkristalls. | 156 |
| 8.29 | Schematische Darstellung der elektrostatischen Bindungswechselwirkungen zwischen den Amminboran-Einheiten im Molekülkristall. | 158 |

| | | |
|------|---|-----|
| 8.30 | Darstellung ausgewählter NOCV Deformationsdichten des Amminboran-Molekülkristalls entsprechend der Fragmentierung b in Abbildung 8.28. . . . | 159 |
| 8.31 | Darstellung ausgewählter NOCV Deformationsdichten des Amminboran-Molekülkristalls entsprechend der Fragmentierung c in Abbildung 8.28. . . . | 160 |
| 10.1 | Decomposition of the interaction energy ΔE_{int} and charge densities according to the EDA, EDANOCV and NOPR. | 179 |
| A.1 | Schematische Darstellung welche Fock-Matrix-Elemente welcher berechneten Größe der Philipsen-EDA zu geordnet werden kann. | 184 |
| A.2 | Schematische Darstellung welche Fock-Matrix-Elemente welcher berechneten Größe der CSOV zu geordnet werden kann. | 186 |
| B.1 | Schematische Darstellung derr gesamten Koeffizientenmatrix $\mathbb{C}(\mathbf{k})$ im Rahmen der FC Näherung. | 190 |
| B.2 | Schematische Darstellung der Koeffizientenmatrix $\mathbb{C}(\mathbf{k})$ im Rahmen der FC Näherung, welche orthogonalisierte Valenz- und Rumpforbitale beschreibt. . | 191 |

Tabellenverzeichnis

| | | |
|-----|--|----|
| 4.1 | Konvergenzverhalten der pEDA-Ergebnisse der molekularen Verbindungen 1 bis 3 für verschiedene BS. | 47 |
| 4.2 | Konvergenzverhalten der pEDA-Ergebnisse der molekularen Verbindungen 1 bis 3 für verschiedene Acc-Parameter. | 49 |
| 4.3 | Ergebnisse der EDA und pEDA für die molekularen Verbindungen 1-3 | 50 |
| 4.4 | Bildungsenergien der relaxierten und promovierten Fragmente der drei Testsysteme 1-3 , welche mit dem Programm ADF und ADF-BAND berechnet wurden. | 51 |
| 4.5 | SpinFlip-Energien und SpinRelaxations-Energien der Methyl-, Methylen- und Methin-Fragmente. | 54 |
| 4.6 | Ergebnisse der EDA und pEDA für die Analyse der C-C-Bindung in Ethan, Ethen und Ethin. ^a | 56 |
| 5.1 | Konvergenzverhalten der pEDA-Ergebnisse der ausgedehnten Testsysteme 4 , 8 und 6 für verschiedene BS. | 60 |
| 5.2 | Konvergenzverhalten der pEDA-Ergebnisse der ausgedehnten Testsysteme 4 , 8 und 6 für verschiedene Acc-Parameter. | 61 |
| 5.3 | Wechselwirkungsenergien ΔE_{int} mit dem PW- und dem lokalen BS-Ansatz. | 61 |
| 5.4 | Ergebnisse der pEDA und der CSOV für die drei betrachteten Superzellen des Systems 6 , welche Bedeckungsgrade von $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{4}$ und $\frac{1}{9}$ repräsentieren. | 68 |
| 5.5 | Ergebnisse der PBC- und Cluster-Studien für das System 7 mit Hilfe der pEDA und der EDA. ^a | 73 |
| 5.6 | Ergebnisse der PBC- und Cluster-Studien für das System 8 mit Hilfe der pEDA und der EDA. | 76 |
| 7.1 | Ergebnisse zur Basissatzkonvergenz für die Donor-Akzeptor-Wechselwirkung von Verbindung 1 | 94 |
| 7.2 | Ergebnisse zur Basissatzkonvergenz für die Donor-Akzeptor-Wechselwirkung von Verbindung 2 | 95 |
| 7.3 | Ergebnisse zur Basissatzkonvergenz für die <i>shared-electron</i> -Wechselwirkung von Verbindung 3 | 96 |

| | | |
|------|---|-----|
| 7.4 | Ergebnisse zur Integrationsgrid-Konvergenz für die Donor-Akzeptor-Wechselwirkung von Verbindung 1. | 97 |
| 7.5 | Ergebnisse zur Integrationsgrid-Konvergenz für die Donor-Akzeptor-Wechselwirkung von Verbindung 2. | 97 |
| 7.6 | Ergebnisse zur Integrationsgrid-Konvergenz für die <i>shared-electron</i> -Wechselwirkung von Verbindung 3. | 98 |
| 7.7 | Vergleich der pEDANOCV- und EDANOCV-Ergebnisse der Verbindung 1. . | 99 |
| 7.8 | Vergleich der pEDANOCV- und EDANOCV-Ergebnisse der Verbindung 2. . | 99 |
| 7.9 | Vergleich der EDANOCV- und pEDANOCV-Ergebnisse die Verbindung 3. ^a . | 100 |
| 8.1 | Ergebnisse zur Basissatz- und der Acc-Parameter-Konvergenz für die Donor-Akzeptor-Wechselwirkung von CO auf Silizium (7). | 116 |
| 8.2 | Ergebnisse zur Basissatz- und Acc-Parameter-Konvergenz für die <i>shared-electron</i> -Wechselwirkung von Ethin auf Silizium (8). | 117 |
| 8.3 | Ergebnisse zur Basissatz- und Acc-Parameter-Konvergenz für die Donor-Akzeptor-Wechselwirkung von CO auf Rutil (19). | 118 |
| 8.4 | Ergebnisse der EDANOCV und der pEDANOCV für die Verbindung 7. ^a . . . | 122 |
| 8.5 | Ergebnisse der pEDANOCV für die Verbindung 7 als (4×2)- und (8×4)-Superzelle. ^a | 125 |
| 8.6 | Ergebnisse der pEDANOCV für die Verbindungen 9 und 8. | 129 |
| 8.7 | Ergebnisse der pEDANOCV Bindungsanalyse der Verbindungen 10 und 11. . | 134 |
| 8.8 | Bindungslängen d(Si-B) und d(Si-N) der vier Strukturisomere 12-a bis 12-d im Vergleich zu den Bindungslängen der Adsorptionsstrukturen 10 und 11. . | 137 |
| 8.9 | Ergebnisse der pEDANOCV Bindungsanalyse der Si-B-Bindung der Isomere 12-a bis 12-d. | 138 |
| 8.10 | Ausgewählte Bindungsabstände, in Å, der Adsorbat-Oberflächen-Verbindungen 13 bis 18 und zum Vergleich jene der Adsorbate im Grundzustand (in Klammern). | 142 |
| 8.11 | Ergebnisse der pNBO und der pEDANOCV für die Adsorbat-Oberflächen-Verbindungen 13 bis 18. | 144 |
| 8.12 | Ergebnisse der Bindungsanalyse mit der pEDANOCV und der CSOV für CO-Adsorbtion auf Rutil für unterschiedliche Bedeckungsgrade Θ. | 151 |
| 8.13 | Ergebnisse der pEDANOPR für die CO-Adsorption auf Rutil für unterschiedliche Bedeckungsgrade Θ. | 152 |
| 8.14 | Ergebnisse der pEDANOPR für die Wechselwirkung eines COs mit acht benachbarten CO in der Adsorbat-Monolage. | 153 |

| | |
|---|-----|
| 8.15 Vergleich ausgewählter Bindungsabstände und -winkel eines Amminborans der Gasphase und in der Kristallpackung. Abstände werden in Å und Winkel in ° gegeben. | 155 |
| 8.16 Ergebnisse der pEDANOCV entsprechend der Fragmentierungsvorschläge für molekulares Amminboran und für den Molekülkristall in Abbildung 8.28. | 157 |
| 8.17 Ergebnisse der pEDANOCV entsprechend der Fragmentierungsvorschläge für relaxiertes und deformiertes Amminboran (molekular). | 157 |
| 8.18 Ergebnisse der EDANOCV für Amminborane repräsentiert als Cluster (Tetramer), welche der Referenz [160] wurden. | 161 |
| A.1 Verknüpfung zwischen pEDA- und Philipsen-EDA-Termen. | 184 |
| A.2 Verknüpfung zwischen pEDA- und CSOV-Termen. | 187 |
| B.1 Unterschiede der Basissätze für ADF und ADF-BAND am Beispiel eines Cr-Atoms. | 189 |
| C.1 Kartesische Koordinaten der molekularen Testsysteme $\text{H}_3\text{N-BH}_3$, $(\text{CO})_5\text{Cr-CO}$ und $\text{H}_3\text{C-CH}_3$ zur Validierung der pEDA. (BP86/TZ2P) | 195 |
| C.2 Ergebnisse der pEDA der drei Testsysteme 4, 8 und 6 für verschiedene Kspace-Parameter. | 196 |
| C.3 Ergebnisse der pEDA des Testsystems 5 für verschiedene Kspace-Parameter. | 197 |
| C.4 Kartesische Koordinaten des zweidimensionalen Systems Wasserstoffmolekül auf $c(3\times 2)\text{-Cu}(001)$ und $c(3\times 2)\text{-Pd}(001)$ | 197 |
| C.5 Kartesische Koordinaten des zweidimensionalen Systems CO auf $\text{MgO}(001)$ bei drei unterschiedlichen Bedeckungsgraden $\theta = 1/2, 1/4$ | 198 |
| C.6 Kartesische Koordinaten des zweidimensionalen Systems CO auf $\text{MgO}(001)$ bei drei unterschiedlichen Bedeckungsgraden $\theta = 1/8$ | 199 |
| C.7 Konvergenzstudie der pEDA-Ergebnisse für das System 6 repräsentiert durch drei Superzellen mit Bedeckungsgraden von $\Theta = \frac{1}{2}, \frac{1}{4}$ und $\frac{1}{9}$ | 200 |
| C.8 Kartesische Koordinaten des zweidimensionalen Systems CO auf $c(4\times 2)\text{-Si}(001)$ (7). (PBE/PAW(350 eV)) | 201 |
| C.9 Kartesische Koordinaten des Systems CO auf $\text{Si}_{15}\text{H}_{16}$ (7-cluster). | 202 |
| C.10 Ergebnisse der pEDA des Systems 7 für verschiedene Kspace-Parameter. | 202 |
| C.11 Kartesische Koordinaten des zweidimensionalen Systems Ethin auf $c(4\times 2)\text{-Si}(001)$ (8). (PBE/PAW(350 eV)) | 203 |
| C.12 Kartesische Koordinaten des Systems Ethin auf $\text{Si}_{15}\text{H}_{16}$ (8-cluster). | 204 |
| C.13 Ergebnisse der pEDANOCV und EDANOCV für Cluster- und PRB-Ansatz des Systems 8. | 205 |

| | |
|--|-----|
| C.14 Kartesische Koordinaten des zweidimensionalen, relaxierten Systems c(4×2)-Si(001). (PBE/PAW(350 eV)) | 206 |
| C.15 Kartesische Koordinaten des relaxierten Systems Si ₁₅ H ₁₆ | 207 |
| C.16 Ergebnisse der pEDANOCV-Rechnung für H ₂ mit unterschiedlichen Bindungsabständen d(H-H) in Å. | 207 |
| C.17 Ergebnisse der pEDANOCV- und pEDANOPR-Rechnung für He ₂ mit unterschiedlichen Bindungsabständen d(He-He) in Å. | 208 |
| C.18 Ergebnisse der pEDANOCV- und pEDANOPR-Rechnungen von N ₂ mit unterschiedlichen Bindungsabständen d(N-N) in Å. | 209 |
| C.19 Kartesische Koordinaten des zweidimensionalen Systems CO auf TiO ₂ (110) mit dem Bedeckungsgrad $\theta = 1/1$ | 210 |
| C.20 Kartesische Koordinaten des zweidimensionalen Systems CO auf TiO ₂ (110) mit dem Bedeckungsgrad $\theta = 1/4$ | 210 |
| C.21 Kartesische Koordinaten des zweidimensionalen Systems CO auf TiO ₂ (110) mit dem Bedeckungsgrad $\theta = 1/9$ | 211 |
| C.38 Kartesische Koordinaten des dreidimensionalen Systems Amminboran als (2×2×2)-Superzelle. (PBE/PAW(350 eV)) | 214 |
| C.22 Kartesische Koordinaten des zweidimensionalen Systems NH ₃ auf c(4×2)-Si(001) (11). (PBE/PAW(350 eV)) | 216 |
| C.23 Kartesische Koordinaten des zweidimensionalen Systems PH ₃ auf c(4×2)-Si(001). (PBE/PAW(350 eV)) | 217 |
| C.24 Kartesische Koordinaten des zweidimensionalen Systems BH ₃ auf c(4×2)-Si(001) (10). (PBE/PAW(350 eV)) | 218 |
| C.25 Kartesische Koordinaten des zweidimensionalen Systems NH ₃ und BH ₃ auf c(4×2)-Si(001) (12-a). (PBE/PAW(350 eV)) | 219 |
| C.26 Kartesische Koordinaten des zweidimensionalen Systems NH ₃ und BH ₃ auf c(4×2)-Si(001) (12-b). (PBE/PAW(350 eV)) | 220 |
| C.27 Kartesische Koordinaten des zweidimensionalen Systems NH ₃ und BH ₃ auf c(4×2)-Si(001) (12-c). (PBE/PAW(350 eV)) | 221 |
| C.28 Kartesische Koordinaten des zweidimensionalen Systems NH ₃ und BH ₃ auf c(4×2)-Si(001) (12-d). (PBE/PAW(350 eV)) | 222 |
| C.29 Ergebnisse der pEDANOCV für die Bindungsanalyse der verschiedenen Isomere von 12 zwischen einem NH ₃ und dem Rest. | 223 |
| C.30 Kartesische Koordinaten des zweidimensionalen Systems Ethen auf c(4×2)-Si(001) (9). (PBE/PAW(350 eV)) | 224 |
| C.31 Kartesische Koordinaten des zweidimensionalen Systems Wasser auf c(4×2)-Si(001) (13). (PBE/PAW(350 eV)) | 225 |

| | |
|--|-----|
| C.32 Kartesische Koordinaten des zweidimensionalen Systems Ethanol auf c(4×2)-Si(001) (14). (PBE/PAW(350 eV)) | 226 |
| C.33 Kartesische Koordinaten des zweidimensionalen Systems Essigsäure auf c(4×2)-Si(001) (15-a). (PBE/PAW(350 eV)) | 227 |
| C.34 Kartesische Koordinaten des zweidimensionalen Systems Essigsäure auf c(4×2)-Si(001) (15-b). (PBE/PAW(350 eV)) | 228 |
| C.35 Kartesische Koordinaten des zweidimensionalen Systems Acetaldehyd auf c(4×2)-Si(001) (16). (PBE/PAW(350 eV)) | 229 |
| C.36 Kartesische Koordinaten des zweidimensionalen Systems Diethylether auf c(4×2)-Si(001) (trans Isomer) (17). (PBE/PAW(350 eV)) | 230 |
| C.37 Kartesische Koordinaten des zweidimensionalen Systems Tetrahydrofuran auf c(4×2)-Si(001) (18). (PBE/PAW(350 eV)) | 231 |
| C.39 Darstellung der Element-Farb-Zuordnung. | 232 |

Abkürzungsverzeichnis

| | |
|----------|--|
| Acc | accuracy, in Bezug auf den Accuracy-Parameter von ADF und BAND |
| AIM | quantum theory of atoms in molecules and crystals |
| ALMO-EDA | absolutely localized molecular orbitals energy decomposition analysis |
| AO | atomic orbital |
| BLW-EDA | block localized wavefunction energy decomposition analysis |
| BP86 | Austausch-Korrelationsfunktional von <i>Becke</i> (B88)-Funktional und <i>Perdew</i> (PW86). |
| BS | Basissatz |
| BSSE | basis set superposition error |
| CO | crystal orbital |
| COHP | crystal orbital Hamilton population |
| COOP | crystal orbital overlap population |
| CP | counterpoise Korrektur |
| CSOV | constrained space orbital variations |
| DOS | density of states |
| EDA | energy decomposition analysis |
| ELF | electron localisation function |
| ETS | extended transition state |
| FC | frozen core, in Bezug auf die frozen core Näherung von ADF und BAND |
| FOC | fragment orbitals orthogonal on core |
| GGA | generalised gradient approximation |
| HF | Hartree-Fock |
| HOCO | highest occupied crystal orbital |
| HOMO | highest occupied molecular orbital |
| KM-EDA | Energie-Dekompositionsmethode von <i>Kitaura</i> und <i>Morokuma</i> |
| LDA | local density approximation |
| LUCO | lowest unoccupied crystal orbital |
| LUMO | lowest unoccupied molecular orbital |
| MO | molecular orbital |
| NAO | natural atomic orbitals |
| NBO | natural bond orbitals |
| NEDA | natural energy decomposition analysis |
| NOCV | natural orbitals of chemical valence |

Inhaltsverzeichnis

| | |
|------|---|
| NPA | natural population analysis |
| PAW | projector augmented wave |
| PBC | periodic boundary conditions |
| PBE | Austausch-Korrelationsfunktional von <i>Perdew, Burke und Ernzerhof</i> . |
| pNBO | periodic natural bond orbitals |
| RVSA | reduced variational space analysis |
| SAPT | symmetry adapted perturbation theory |
| SOCO | singly occupied crystal orbital |
| SOMO | singly occupied molecular orbital |
| TS | transition state Methode von <i>Ziegler und Rauk</i> |
| VOC | valence orthogonal on core |
| WTAO | Wannier type atomic orbitals |
| ZORA | zeroth order regular approximation |

1. Einleitung

Das Konzept der chemischen Bindung beruht auf dem Phänomen, dass Atome sich miteinander verknüpfen und chemische Verbindungen aufbauen. Die wesentlichen Triebkräfte sind dabei die Coulomb-Wechselwirkung zwischen geladenen Partikeln, die attraktive Interferenz von Elektronen oder die Ausbildung ausgedehnter, elektronischer Zustände. Somit können drei verschiedene Bindungsmodi identifiziert werden: (i) die ionische, (ii) die kovalente und (iii) die metallische Bindung. Die Klassifizierung des Bindungscharakters innerhalb einer Verbindung ist allerdings nicht trivial und zumeist liegt eine Mischung aller drei Arten vor. Ein eingehenderes Verständnis ist jedoch notwendig, um Aussagen über die Struktur und Reaktivität bekannter Stoffe zu verifizieren, basierend auf diesen Erkenntnissen neue Modellvorstellung zu erarbeiten und dann Vorhersagen für unbekannte Verbindungen zu geben.

An dieser Stellen kann die theoretischen Chemie genutzt werden, um mit quantenchemischen Methoden Eigenschaften von Molekülen und ausgedehnten Systemen zu berechnen. Dabei sind die zentralen Größen entweder die Wellenfunktion Ψ oder die Elektronendichte ρ . Beide Größen sind allerdings intrinsisch delokalisiert. Dadurch wird die Extraktion von Informationen über die chemische Bindung, welche mit der Lokalisierung von Elektronen assoziiert wird, erschwert. Um dennoch Bindungsanalysen durch führen zu können, wurden verschiedene Ansätze verfolgt: (i) Analyse der Wellenfunktion, (ii) Analyse der Elektronendichte und (iii) Analyse der Energie.

Die Wellenfunktion kann in Form der zugrunde liegenden Molekülorbitale (engl.: molecular orbital, MO) oder auch Kristallorbitale (engl.: crystal orbital, CO) betrachtet werden. Diese Orbitale können durch Konturdarstellungen verbildlicht werden und mit assoziierten Energieeigenwerten in Relation zueinander gesetzt werden. Werden zusätzlich jene Orbitale der Fragmente analysiert, wird von der *Grenzorbital-Analyse* (engl.: *frontier molecular orbital analysis*)^[1] gesprochen. So können unter anderem Abschätzungen über das Donor-Akzeptorverhalten oder die Ausbildung von *shared electron* Bindungenⁱ getroffen werden. Problematisch ist die Interpretation von delokalisierten MOs. Die Überlegungen zur Reformulierung von MOs in eine lokalisierte Basis gehen schon bis auf *Hund*^[2] zurück und

ⁱDamit soll eine 2-Elektronen-2-Zentren-Bindung bezeichnet werden, wobei beide Zentren ein Elektron der Bindung geben.

wurden unter anderem von Boys^[3], Pipek-Mezey^[4], Edmiston und Ruedenberg^[5, 6], oder Weinhold^[7-10] wieder aufgegriffen. Explizit sei auf die *natural bond orbitals* (NBO) von Reed *et al.* verwiesen.^[9] Dabei werden die MOs in einer diagonalisierten Form dargestellt, den *natural atomic orbitals* (NAO), für welche der interatomare Überlapp mit einem komplexen Orthogonalisierungsschema gelöscht wurde. Auf der Basis der NAOs werden dann die Mehr-Zentren-Bindungen, die NBOs, extrahiert. Somit kann die Wellenfunktion mit Hilfe von lokalisierten Orbitalen beschrieben werden, welche Aussagen über die Anwesenheit von einsamen Elektronenpaaren, Mehr-Zentren-Bindungen oder auch σ - oder π -symmetrische Bindungen geben.

Auch die Lokalisierung von Kristallorbitalen (engl.: crystal orbital, CO) ausgedehnter Verbindungen ist möglich. Dabei sei auf die Erweiterung des NBO-Schemas zur Analyse von ausgedehnten, periodischen Systemen (pNBO) von Dunnington und Schmidt verwiesen.^[11] Hier wird eine Dichtematrix konstruiert, welche die Nachbarzellenwechselwirkungen im periodischen Raum mit der zentralen Einheitszelle beschreibt. Da die NBO und pNBO lediglich 2- und 3-Zentren-Bindungen beachtet, musste für ausgedehnte Verbindungen eine Erweiterung auf *multi*-Zentren-Bindungen eingeführt werden, wodurch die Erzeugung von NBOs auch für metallische Systeme möglich wird.^[12] Eine weitere Vorgehensweise ist die Analyse der *Wannier type atomic orbitals* (WTAO), welche durch Fourier-Transformation die COs der Einheitszelle lokalisiert.^[13]

Anstelle der wellenfunktionsbasierten Methoden ist auch die Analyse der Elektronendichte möglich. Dafür sei auf die *electron localisation function* (ELF) von Becke und Egdecombe verwiesen.^[14] Dabei wird die Elektronendichte einer Verbindung mit der Elektronendichte des freien, homogenen Elektronengases verglichen, um einen Wert für die Lokalisierung der Ladung zu erhalten. Anstatt die Gesamtelektronendichte eines Systems zu betrachten, ist es auch möglich die Differenzelektronendichte zwischen zwei Zuständen zu analysieren. Hier haben Nalewajski *et al.*^[15-17] und später Michalak *et al.*^[18, 19] die Grundlagen zur Methode der *natural orbitals for chemical valence* (NOCV) gegeben. Dadurch ist es möglich die Differenzelektronendichte als Summe von NOCV Deformationsdichten zu beschreiben, welche den Elektronenfluss von einem zum nächsten elektronischen Zustand darstellen. Ein weiteres Beispiel elektronendichtebasierter Analysemethoden ist das *atoms in molecules* (AIM) Verfahren, welches von Bader entwickelt wurde.^[20] Dabei wird die Topologie der Elektronendichte ausgenutzt, um Atom-Sphären innerhalb eines Moleküls zu ermitteln und die Bindungspfade und bindungskritischen Punkte zwischen Atomen zu erhalten. Durch die Integration über die Sphären ist die Ermittlung der partiellen Ladung möglich und durch die Berechnung der Ladungsdichten, -gradienten, -laplacians oder Energiedichten an den bindungskritischen Punkten ist die Klassifizierung in bindende oder nicht-bindende, sowie ionische oder kovalente Bindungen möglich. Die AIM-Methode hat zwei grundlegende Vorteile gegenüber

den meisten zuvor genannten und später folgenden Methoden: (i) die AIM basiert auf einer observablen Größe, (ii) die Theorie ist mathematisch und physikalisch einwandfrei und wurde für eine Vielzahl von physikalischen Fragestellungen angewandt.[21–31] Da bei der AIM lediglich die Elektronendichte betrachtet wird, kann diese Methode ohne weiteres auch für ausgedehnte Systeme angewandt werden.

Neben dem topologischen Ansatz gibt es die Dichte- und Überlappmatrix-basierten Methoden zur Berechnung von Partialladungen. Diese ähneln grundlegend den Arbeiten von *Mulliken*^[32–34], welcher damit nicht nur die Partialladungen, sondern auch die bindenden, nicht-bindenden oder anti-bindenden Wechselwirkungen diskutieren konnte. Der Erfolg dieser Methode wird allerdings durch die Basissatzabhängigkeit vermindert. Diese Abhängigkeit wurde mit Hilfe der *natural population analysis* (NPA), welche von *Reed et al.* entwickelt wurde, überwunden.^[7, 8]

Erwähnenswert sind auch die in der Arbeitsgruppe von *Dronskowski* entwickelten Methoden, basierend auf den Vorarbeiten von *Mulliken*, *Hughbanks* und *Hoffmann*,^[32–34] mit den Namen *(projected) crystal orbital overlap population* (COOP) und *(projected) crystal orbital Hamilton population* (COHP), welche eine Analyse des Bindungscharakters zwischen Atomen ausgedehnter Systeme erlaubt.^[35–38] Beide Methoden basieren auf der *density of states* (DOS), welche die Anzahl besetzbarer Zustände in Relation zu einem Energieintervall angibt. Dabei können auch partielle DOS ermittelt werden, welche lediglich für bestimmte Atome oder sogar für bestimmte Atomorbitale (AO) einzelner Atome diese Relation angeben. Der Unterschied zwischen einer DOS und der Berechnung der COOP beziehungsweise der COHP ist die Gewichtung der besetzbaren Zustände. Dabei nutzt die COOP die Überlappmatrixelemente und die COHP die Fock-Matrixelemente der betrachteten COs zur Gewichtung.

Alle bisher genannten Methoden geben qualitative Aussagen über Bindungswechselwirkungen, aber bieten keine Möglichkeit zur Interpretation der Verhältnisse von elektrostatischen zu kovalenten Bindungsanteilen oder von unterschiedlichen symmetrischen Bindungsbeiträge. Diese Fragen können von den Energiedekompositionanalysen (EDA) beantwortet werden. Dabei wird die Wechselwirkungsenergie ΔE_{int} zwischen beliebigen Fragmenten, schematisch als A und B bezeichnet, einer Verbindung AB in Anteile zerlegt, welche chemische und physikalische Relevanz haben.

$$\Delta E_{int} = E_{AB} - (E_A + E_B) \quad (1.1)$$

Die EDA-Methoden können in zwei Kategorien eingeteilt werden: (i) Dekomposition entsprechend der Störung des Hamilton-Operators zur Berechnung der Wechselwirkungsenergie und (ii) Dekomposition entsprechend der Definition unterschiedlicher, intermediärer Wellenfunktionen.

Als Beispiel für die erste Gruppe sei die *symmetry adapted perturbation theory*^[39, 40] (SAPT) unter anderem von *Jeziorski et al.* und die *density functional theory*-SAPT^[41, 42] (DFT-SAPT) von *Williams* und *Chabalowski* genannt. Der Schwerpunkt dieser beiden Methoden ist die Analyse von inter-molekularen Wechselwirkungen. Die Analyse von intra-molekularen Bindungen wird zumeist vermieden, da dabei der störungstheoretische Ansatz nicht mehr gültig ist.

Die Methoden der zweiten Gruppe basieren auf den Arbeiten von *Morokuma*, welcher als erster eine klare Definition für die Zerlegung der Terme im Rahmen der *Hartree-Fock*(HF)-Methode gegeben hat.^[43] Dabei wird von den separat berechneten Fragmentwellenfunktion Ψ_A und Ψ_B , und deren Energien E_A und E_B , ausgegangen. Basierend auf diesen werden folgende Wellenfunktionen der Verbindung AB aufgebaut:

- (i) Hartree-Produkt der Fragmentwellenfunktionen:

$$\Psi_1 = \Psi_A \cdot \Psi_B, \text{ mit der Energie } E_1$$

- (ii) Hartree-Produkt der Fragmentwellenfunktionen, wobei ein Fragment in der Anwesenheit des Anderen optimiert wird, ohne dabei Überlappung zu zulassen:

$$\Psi_{2,A} = \Psi_A^{pol} \cdot \Psi_B \text{ und } \Psi_{2,B} = \Psi_A \cdot \Psi_B^{pol} \\ \text{mit den Energien } E_{2,A} \text{ und } E_{2,B}$$

- (iii) Die antisymmetrisierte Form von Ψ_1 :

$$\Psi_3 = N\hat{A}\{\Psi_1\}, \text{ mit der Energie } E_3$$

- (iv) Die relaxierte Wellenfunktion der Verbindung AB mit der Energie E_4

Somit konnten Terme für die elektrostatische Wechselwirkung, $\Delta E_{es} = E_1 - (E_A + E_B)$, die Polarisierung der Fragmente, $\Delta E_{pol} = (E_{2,A} - E_1) + (E_{2,B} - E_1)$, die Austausch-Repulsion, $\Delta E_{ex} = E_3 - E_1$ und den Ladungstransfer zwischen den Fragmente, $\Delta E_{ct} = E_4 - E_3$, formuliert werden. Die Summe dieser Terme entspricht der Wechselwirkungsenergie:

$$\Delta E_{int} = \Delta E_{es} + \Delta E_{ex} + \Delta E_{pol} + \Delta E_{ct} \quad (1.2)$$

Diese Methode wurde durch *Kitaura* und *Morokuma* (KM-EDA), unter Anwendung einer neuen Vorgehensweise, erweitert.^[44] Dabei wird die Wechselwirkungsmatrix Σ , welche zur Berechnung der Ein-Elektronen-Energien im Rahmen des HF-Ansatzes benötigt wird, entsprechend Abbildung 1.1 untergliedern.

Werden nun einzelne Elemente dieser Matrix während einer Optimierung der Wellenfunktion auf Null gesetzt, können intermediäre Zustände erreicht werden, welche jene Terme aus Gleichung 1.2 reproduzieren. Zusätzlich kann der Energiebeitrag E_{ct} von einem Austausch- und Polarisierungsterm, ΔE_{ex+pol} , bereinigt werden.

$$\Delta E_{ct} = \Delta E_{ct,pur} + \Delta E_{ex+pol} \quad (1.3)$$

| Σ | A_{occ} | A_{vac} | B_{occ} | B_{vac} |
|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| A_{occ} | Es+Ex | Pol+Ex | Ex' | CT |
| A_{vac} | Pol+Ex | Es+Ex | CT | Ex' |
| B_{occ} | Ex' | CT | Es+Ex | Pol+Ex |
| B_{vac} | CT | Ex' | Pol+Ex | Es+Ex |

Abbildung 1.1.: Schematische Darstellung der Wechselwirkungsmatrix Σ . (*occ* - besetzt, *vac* - unbesetzt; Energieterme: *Es* - Elektrostatik, *Ex/Ex'* - Austausch, *Pol* - Polarisierung, *CT* - Ladungstransfer)

Die so erhaltenen Terme summieren allerdings nicht zur Wechselwirkungsenergie auf, weshalb noch ein Kopplungsbeitrag, E_{mix} , eingeführt werden muss.

$$\textbf{KM-EDA: } \Delta E_{int} = \Delta E_{es} + \Delta E_{ex} + \Delta E_{pol} + \Delta E_{ct,pur} + \Delta E_{ex+pol} + \Delta E_{mix} \quad (1.4)$$

Diese Vorgehensweise, jeden Energieterm unabhängig voneinander zu berechnen, kann zur mehrfachen Erfassung eines Beitrags führen. Dieses Problem wurde von *Bagus et al.* erkannt und in deren Ansatz, *constrained space orbital variations* (CSOV), umgangen.^[45] Dabei werden analog zur KM-EDA die Fragmentwellenfunktionen ermittelt und antisymmetrisiert. Dann wird auf der Basis der orthogonalisierten Fragmentwellenfunktionen die Polarisation und der Ladungstransfer fragmentweise, variationell berechnet. Dies wird durch Beschränkung der Ein-Elektronen-Operator-Matrix und durch Verminderung der zur Verfügung stehenden Basisfunktionen erreicht. Im Vergleich zu den Ergebnissen aus Gleichung 1.2 wird nun ein Term, E_{FO} , für die elektrostatische Wechselwirkung und die Austausch-Repulsion angegeben, aber der Polarisations- und Ladungstransferterm kann in die Anteile der Fragmente aufgespalten werden.

$$\textbf{CSOV: } \Delta E_{int} = \Delta E_{FO} + \Delta E_{pol,A} + \Delta E_{ct,A} + \Delta E_{pol,B} + \Delta E_{ct,B} + \Delta E_{mix} \quad (1.5)$$

Auch hier ist ein Kopplungsterm E_{mix} notwendig, welcher die Qualität der Bindungsanalyse angibt. Ein Kritikpunkt dieser sukzessiven Methode ist die Abhängigkeit von der Reihenfolge der Fragmentdefinition.^[46] Dieses Problem beruht auf der Wahl der Orthogonalisierungsmethode, dem Gram-Schmidt-Verfahren, welches sukzessive die Wellenfunktionen antisymmetrisiert. Wenn dabei das erste Fragment bereits orthogonalisiert ist, wirkt sich das Verfahren ausschließlich auf die weiteren Fragmente aus.

Eine weiterer Ansatz zur Verbesserung der KM-EDA und der CSOV wurde von *Stevens und Fink* erarbeitet und als *reduced variational space analysis* (RVSA) bezeichnet.^[47] Dabei wird zusätzlich zur Zerlegung der Polarisations- und Ladungstransferterme der CSOV auch ein

Energiebeitrag zur Einschätzung des *basis set superposition error* (BSSE) berechnet. Dieser Fehler entsteht immer dann, wenn Fragmente in deren Basis separat berechnet werden und anschließend zusammengeführt werden, wodurch jedes einzelne Fragment nun auch jene Basisfunktionen des anderen Fragments nutzen kann. Dieser Effekt führt immer zu einer Verminderung der Energieterme, wodurch die Wechselwirkungsbeiträge überschätzt werden. Dieses Problem kann im Rahmen einer counterpoise (CP) Korrektur, welche von *Boys* und *Bernardi* entwickelt wurde,^[48] oder durch Nutzung großer Basissätze vermindert werden.

Neben dem BSSE ist auch die Definition von nicht-orthogonalisierten, intermediären Wellenfunktionen ein Kritikpunkt der KM-EDA. Ein Lösungsvorschlag wurde durch *Glen-dening* und *Streitwieser* mit der *natural energy decomposition analysis* (NEDA) erarbeitet.^[49–52] Dabei werden die separat ermittelten Fragmentwellenfunktionen zusammengeführt und mit der NBO-Methode lokalisiert. Der Energieunterschied zwischen den einzelnen Fragmentwellenfunktionen und den lokalisierten Wellenfunktionen wird als Deformationsterm, ΔE_{def} , bezeichnet. Weiterhin wird auf der Grundlage der lokalisierten Fragmentwellenfunktionen die elektrostatische Wechselwirkung, ΔE_{es} , berechnet. Von diesen lokalisierten Wellenfunktionen ausgehend wird das System relaxiert, wobei der Energieunterschied dem Ladungstransfer, ΔE_{ct} , zugeordnet wird. Zusätzlich kann auch für die NEDA ein Energieterm zur Einschätzung des BSSE auf Basis der CP-Korrektur ermittelt werden.

$$\text{NEDA: } \Delta E_{int} = \Delta E_{def} + \Delta E_{es} + \Delta E_{ct} (+\Delta E_{BSSE}) \quad (1.6)$$

Weitere Methoden, welche auf lokalisierten, intermediären Wellenfunktionen basieren, sind die *block localized wavefunction energy decomposition analysis* (BLW-EDA)^[53–55] von *Mo et al.* und die *absolutely localized molecular orbitals energy decomposition analysis* (ALMO-EDA)^[56–60] von *Khaliullin et al.* Beide Methoden definieren dabei den Deformationsanteil nicht als Differenz zwischen einem lokalisierten, intermediären Zustand und den einzelnen Fragmentwellenfunktion, sondern als Unterschied zur antisymmetrisierten Fragmentwellenfunktion, $\hat{A}\{\Psi_A \cdot \Psi_B\}$. Weiterhin wird die lokalisierte Wellenfunktion variationell ermittelt, wobei die Beschränkung gilt, dass kein Überlapp zwischen den Fragmenten existieren darf. Der assoziierte Energieterm, welcher bei der NEDA als Deformation angegeben ist, wird als Polarisation bezeichnet, ΔE_{pol} .

$$\text{BLW-EDA: } \Delta E_{int} = \Delta E_{es} + \Delta E_{ex} + \Delta E_{pol} + \Delta E_{ct} \quad (1.7)$$

$$\text{ALMO-EDA: } \Delta E_{int} = \Delta E_{FO} + \Delta E_{pol} + \Delta E_{ct} \quad (1.8)$$

Su et al. haben eine EDA entwickelt, welche sowohl für HF- als auch DFT-basierte Methoden vergleichbare Energieterme definiert.^[61, 62] Die Unterschiede zu den vorher ge-

nannten Methoden besteht in der Separation des Austausch-Repulsionsterms, welcher bisher mit ΔE_{ex} bezeichnet wurde, in die beiden Terme für Austausch-Wechselwirkung $\Delta E'_{ex}$ und Repulsion ΔE_{rep} . Weiterhin wird ein Dispersionsbeitrag eingeführt, welcher für HF- und DFT-basierte Methoden als Anteil der Korrelationsenergie berechnet wird.

$$\text{HF-Ansatz: } E_{disp} = E(postHF) - E(HF) = E_{correlation} \quad (1.9)$$

$$\text{DFT-Ansatz: } E_{disp} = E_{correlation,AB} - (E_{correlation,A} + E_{correlation,B}) \quad (1.10)$$

Somit wird die Wechselwirkungsenergie ΔE_{int} entsprechend der Methode von *Su et al.* wie folgt aufgespalten.

$$\Delta E_{int} = \Delta E_{es} + \Delta E'_{ex} + \Delta E_{rep} + \Delta E_{pol+ct} + \Delta E_{disp} \quad (1.11)$$

Ebenso wie die Methode von *Su et al.* vermeidet auch der Ansatz von *Ziegler und Rauk*, welcher als *extended transition state* (ETS)-Methode bezeichnet wird, die variationelle Ermittlung intermediärer Zustände. Lediglich die Wellenfunktionen Ψ_1 und Ψ_3 der KM-EDA werden adaptiert. Weiterhin wird bei der ETS-Methode auf die Separation des Austausch- und Repulsionsterms verzichtet. Die Summe dieser Terme wird dafür als Pauli-Repulsion, ΔE_{Pauli} , bezeichnet. Auch die Separation des Korrelationsenergiebeitrags wird nicht durchgeführt. Somit wird die Wechselwirkungsenergie ΔE_{int} in einen Elektrostatikbeitrag ΔE_{elstat} , die Pauli-Repulsion ΔE_{Pauli} und den Orbitalrelaxationsbeitrag ΔE_{orb} untergliedert. Unabhängig von diesen Termen kann ein Dispersionsbeitrag ΔE_{disp} formuliert werden, welcher auf der semi-empirischen Ermittlung der Dispersionsenergie entsprechend des Ansatzes von *Grimme*^[63–66] basiert.^[67] Die ETS-Methode, wird im folgenden auch als EDA-Methode bezeichnet. *Mitoraj et al.* haben diese Methode mit der NOCV-Methode kombiniert und als EDANOCV bezeichnet.^[68] Dabei wird der Orbitalrelaxationsbeitrag als Summe von NOCV Deformationsdichten $\Delta \rho_i^{NOCV}$ und assoziierten Energiebeiträgen E_i^{NOCV} dargestellt. Dadurch können einzelne Bindungsbeiträge, wie zum Beispiel die Ausbildung von kovalenten Wechselwirkungen oder Wasserstoffbrückenbindungen, sowohl visuell als auch energetisch diskutiert werden. Die einzelnen Terme der EDA und EDANOCV sind in Abbildung 1.2 dargestellt.

Für ausgedehnte Systeme wurden bisher nur von zwei Gruppen EDA-Methoden vorgeschlagen. Zum einen von *Philipsen und Baerends* (Philipsen-EDA), welche analog zur EDA für Moleküle eine intermediäre, antisymmetrisierte Fragmentwellenfunktion definieren und die daraus resultierenden Energieunterschiede der sterischen Wechselwirkung, $\Delta E^0 = \Delta E_{elstat} + \Delta E_{Pauli}$, und der Orbitalrelaxation zuordnen.^[69] Der zweite Ansatz wurde von *Cruz Hernandez, Zicovich-Wilson und Sanz* ausgearbeitet und entspricht der Erweiterung der CSOV Methode für ausgedehnte Systeme. Dabei wird ebenfalls ein Sterik- und ein Orbitalrelaxationsterm ermittelt, wobei letzterer entsprechend der Fragmente in einen

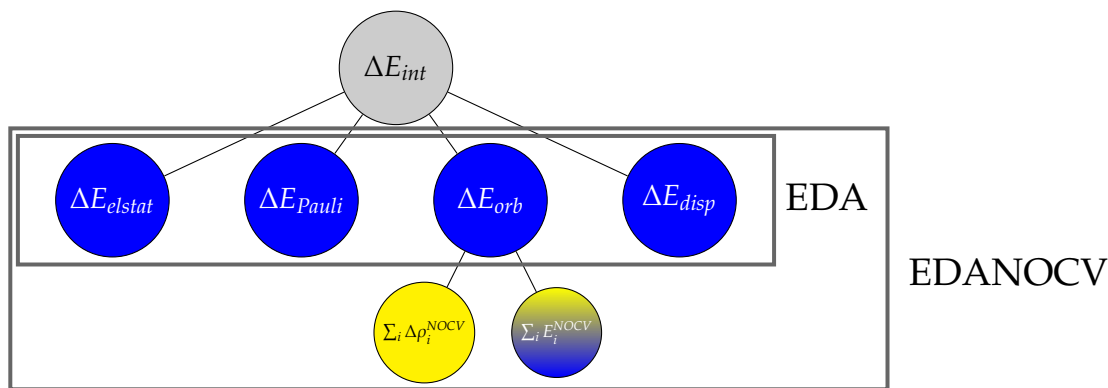


Abbildung 1.2.: Zerlegung der Wechselwirkungsenergie ΔE_{int} entsprechend der EDA und EDANOCV.

Polarisations- und Ladungstransferbeitrag untergliedert werden kann.^[70]

$$\text{Philipsen-EDA: } \Delta E_{int} = \Delta E^0 + \Delta E_{orb} \quad (1.12)$$

$$\text{CSOV: } \Delta E_{int} = \Delta E_{FO} + \Delta E_{pol,A} + \Delta E_{ct,A} + \Delta E_{pol,B} + \Delta E_{ct,B} + \Delta E_{mix}$$

Beide Methoden wurden jedoch nur für wenige Testverbindungen angewendet. Eine größere Studie zum Thema der chemischen Bindung in ausgedehnten Systemen fehlt also.

Ziel dieser Arbeit ist es eine EDA-Methode vorzustellen, welche zur Analyse von chemischen Bindungen für ausgedehnte System geeignet ist. Dabei soll der Schwerpunkt auf zwei- und dreidimensionale Systeme gelegt werden. Es soll ein Verfahren erarbeitet werden, welches, basierend auf den Vorarbeiten von *Philipsen* und *Baerends*, die Möglichkeit zur Zerlegung der Wechselwirkungsenergie ΔE_{int} zwischen Fragmenten analog zur EDA erlaubt. Da die Stärken der Analyse für Moleküle unter anderem in der Zerlegung des Orbitalrelaxationsterms in einzelne Bindungsanteile besteht, soll weiterhin die EDANOCV für ausgedehnte Systeme adaptiert werden. Somit sollen die Möglichkeiten dieser etablierten Methoden für molekulare Systeme, also die bekannten Energieterme und die Visualisierung der Ausbildung kovalenter Wechselwirkungen (Abb. 1.2), in das Regime der Festkörper übertragen werden.

Die neu ausgearbeiteten Methoden sollen anschließend an molekularen und ausgedehnten Modellverbindungen getestet werden, damit die Qualität und Vertrauenswürdigkeit der Ergebnisse eingeschätzt werden kann. Sofern möglich sollen die Ergebnisse auch mit vorhandenen Methoden verglichen werden.

Abschließend sollen Möglichkeiten zur Interpretation der chemischen Bindung für ausgedehnte Systeme an ausgewählten Verbindungen demonstriert werden. Dabei soll das Hauptaugenmerk auf die Analyse von Adsorbat-Oberflächen-Wechselwirkungen gelegt

werden, aber auch die Anwendbarkeit der Analyse von Bindungen in dreidimensionalen Kristallen soll untersucht werden. So sollen Bindungsvorstellungen, welche für Moleküle bekannt sind, in das Regime der zwei- und dreidimensionalen Verbindungen transferiert werden.

2. Theoretischer Hintergrund und Methoden

In diesem Kapitel werden die theoretischen Grundlagen jener Methoden vorgestellt, welche im Rahmen dieser Arbeit verwendet oder referenziert werden. Dabei werden im Unterkapitel 2.1 die Dichtefunktionaltheorie (DFT) und die Berechnung von ausgedehnten Systemen mit Hilfe von periodischen Randbedingungen (engl.: periodic boundary conditions (PBC)) erläutert. Das Unterkapitel 2.4 gibt eine Einführung in die Bindungsanalyse mit Hilfe von Partialladungsanalyse und der Energie-Dekompositions-Analyse. Für eine ausführlichere Einführung in die Quantenchemie, die DFT und Bindungsanalysemethoden sei auf die für dieses Kapitel zugrunde liegenden Lehrbücher verwiesen.^[71-76]

Grundlage der quantenchemischen Rechnungen ist die Lösung der zeitabhängigen oder -unabhängigen *Schrödinger Gleichung* (Gl. 2.1). Die zentrale Größe ist dabei die Wellenfunktion Ψ , welche ein beliebiges System aus Elektronen und Kernen beschreibt. Wirkt auf diese Größe eine mathematische Operation in Form eines Operators, so wird ein dazugehöriger Eigenwert der Wellenfunktion erhalten. In Gleichung 2.1 handelt es sich um den *Hamilton-Operator* \hat{H} , welcher bei Anwendung auf Ψ den dazugehörigen Energieeigenwert E und die unveränderte Wellenfunktion des Systems liefert.

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (2.1)$$

Der Hamilton-Operator für n Elektronen und N Kerne (Gl. 2.3) setzt sich wiederum aus Operatoren zur Ermittlung der kinetischen Energien der Kerne (\hat{T}_N) und Elektronen (\hat{T}_e) und der potentiellen Energie durch Elektron-Elektron- (\hat{V}_{ee}), Kern-Elektron- (\hat{V}_{Ne}) und Kern-Kern-Wechselwirkung (\hat{V}_{NN}) zusammen.ⁱ

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{T}_N + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_{NN} \quad (2.2)$$

$$= -1/2 \sum_{i=1}^n \nabla_i^2 - 1/2 \sum_{A=1}^N \nabla_A^2 + \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \frac{1}{|r_i - r_j|} + \sum_{i=1}^n \sum_{A=1}^N \frac{Z_A}{|R_A - r_i|} + \sum_{A \neq B}^N \frac{Z_A Z_B}{|R_A - R_B|} \quad (2.3)$$

Häufig ist die gleichzeitige Betrachtung der Kern- und Elektronen-Eigenschaften des

ⁱZuordnung der Indizes: A, B - Kerne; i, j - Elektronen; μ, ν - Basisfunktionen

Systems nicht notwendig, wodurch sich durch Anwendung der *Born-Oppenheimer-Näherung* die Gesamtwellenfunktion Ψ in zwei separierte Wellenfunktionen für die Elektronen ($\Psi_{elek.}$) und die Kerne ($\Psi_{nuc.}$) untergliedern lässt. Weiterhin wird angenommen, dass sich die Elektronen im statischen Feld der Kerne beschreiben lassen. Dadurch wird der Beitrag der kinetischen Energie der Kerne vernachlässigbarⁱⁱ und der Beitrag der potentiellen Energie der Kern-Kern-Wechselwirkung geht als Parameter in die Gesamtenergie ein. Die Schrödinger-Gleichung kann also in einen Anteil der Elektronen (Gl. 2.4) und der Kerne separiert werden.

$$\hat{H}_{elek.} \Psi_{elek.} = E_{elek.} \Psi_{elek.} \text{ mit } \hat{H}_{elek.} = \hat{T}_e + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{Ne} \quad (2.4)$$

Da im folgenden ausschließlich der elektronische Teil der Schrödinger-Gleichung behandelt wird, soll auf den dazugehörigen Index verzichtet werden. Die Form der Wellenfunktion Ψ wird als Kombination von unabhängigen Einzelelektronenwellenfunktionen, welche Elektronen oder Elektronenpaare repräsentieren, beschrieben. Diese Einzelelektronenwellenfunktionen werden auch als Orbitale $\chi(\mathbf{x}_i)$ bezeichnet.ⁱⁱⁱ Der wichtigste Ansatz zur Erzeugung der Wellenfunktion Ψ aus den Orbitalen $\chi(\mathbf{x}_i)$ ist die *Slater-Determinante*.

$$\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_n) = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \chi_1(\mathbf{x}_1) & \chi_1(\mathbf{x}_2) & \cdots & \chi_1(\mathbf{x}_n) \\ \chi_2(\mathbf{x}_1) & \chi_2(\mathbf{x}_2) & \cdots & \chi_2(\mathbf{x}_n) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \chi_n(\mathbf{x}_1) & \chi_n(\mathbf{x}_2) & \cdots & \chi_n(\mathbf{x}_n) \end{vmatrix} \quad (2.5)$$

Dies lässt sich vor allem mit dem Einhalten des *Pauli-Prinzips* begründen. Dieses besagt, dass sich in einem Raumbereich nie Elektronen gleichen Spins aufhalten dürfen. Weiterhin wird die Beschränkung eingeführt, dass Orbitale zueinander orthogonal sein müssen. Diese Bedingung entspricht folgendem Ausdruck.

$$\int \chi_i^* \chi_j = \delta_{ij} = \begin{cases} i = j: & \delta_{ij} = 1 \\ i \neq j: & \delta_{ij} = 0 \end{cases} \quad (2.6)$$

Die mathematische Form eines Orbitals χ_i wird als Linearkombination von Basisfunk-

ⁱⁱWerden die Kerne als ruhend angenommen, reduziert sich der Eigenwert von \hat{T}_N zu Null.

ⁱⁱⁱEs wird zwischen Spin-Orbitalen $\chi(\mathbf{r}_i, \omega_i)$ und Raum-Orbitalen $\chi_i(\mathbf{r}_i)$ unterschieden. Die Kombination aus Raumkoordinate \mathbf{r} und Spinfunktion ω wird als \mathbf{x} bezeichnet. Der Zusammenhang lautet $\psi(\mathbf{r}_i) \cdot \omega(i) = \chi(\mathbf{r}_i, \omega_i) = \chi(\mathbf{x}_i)$.

tionen ϕ_μ mit Hilfe der Expansionskoeffizienten $c_{i\mu}$ konstruiert (Gl. 2.7).

$$\chi_i = \sum_{\mu} c_{i\mu} \phi_{\mu} \quad (2.7)$$

Dabei werden für molekulare Systeme folgende Arten von Basisfunktionen unterschieden: (i) Slater-artige (engl.: Slater type orbital (STO), Gl. 2.8) und (ii) Gauss-artige (engl.: Gauss type orbital (GTO), Gl. 2.9) Funktionen. Für ausgedehnte Systeme mit periodischen Randbedingungen werden ebene Wellen (engl.: plane wave (PW), Gl. 2.10) verwendet, da diese eine intrinsische Periodizität besitzen.

$$\text{STO:} \quad \sim e^{\mathbf{r}} \quad (2.8)$$

$$\text{GTO:} \quad \sim e^{\mathbf{r}^2} \quad (2.9)$$

$$\text{PW:} \quad \sim e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \quad (2.10)$$

Da die Form einer Wellenfunktion Ψ zu Beginn einer Rechnung unbekannt ist, müssen jene Koeffizienten $c_{i\mu}$ gefunden werden, welche die Orbitale und die Wellenfunktionen möglichst genau repräsentieren. Dabei hilft das Variationsprinzip (Gl. 2.11), welches besagt, dass der Energieeigenwert \tilde{E} einer Testwellenfunktion $\tilde{\Psi}$ immer größer sein muss, als der Energieeigenwert E der exakten Wellenfunktion Ψ .

$$E = \Psi^* \hat{H} \Psi \leq \tilde{E} = \tilde{\Psi}^* \hat{H} \tilde{\Psi} \quad (2.11)$$

Somit entspricht die Suche nach der exakten Wellenfunktion einem Extrempunktproblem. Dieses wird mit der Methode des selbstkonsistenten Feldes (engl.: self consistent field (SCF)) gelöst. Hierbei wird die Testwellenfunktion konstruiert, der Energieeigenwert und -gradient ermittelt und mit Hilfe des Gradienten wird eine neue Testwellenfunktion erhalten. Dieser Zyklus wird so lange wiederholt, bis eine Minimumsenergie erhalten wird.

Nun stellt sich die Frage nach einem möglichst exakten Ausdruck zur Berechnung des Energieeigenwertes einer derartigen Testwellenfunktion. Hier sei die Hartree-Fock-Methode erwähnt, welche auch als Methode des gemittelten Feldes bezeichnet wird. Die dabei resultierende Energie entspricht jedoch niemals der exakten Energie. Die Differenz zwischen der HF- und der exakten Energie wird als Korrelationsenergie bezeichnet, welche im Rahmen der post-HF-Methoden genähert wird. Zu den bekanntesten Ansätzen gehören die Störungstheorie und die Konfigurationswechselwirkung. Da diese Methoden im Rahmen dieser Arbeit nicht verwendet wurden, sei auf die erwähnte Fachliteratur verwiesen.

Die Dichte-Funktional-Theorie bietet die Möglichkeit einen Energieausdruck zu berechnen. Die Vorgehensweise soll im folgenden Abschnitt diskutiert werden.

2.1. Grundlagen der Dichtefunktionaltheorie zur Berechnung periodischer Modellsysteme

2.1.1. Dichtefunktionaltheorie

Im Gegensatz zu den wellenfunktionsbasierten Methoden, wie zum Beispiel der HF- oder post-HF-Methoden, ist die zentrale Größe der DFT-Methoden die Elektronendichte (Gl. 2.12). Die Attraktivität dieser Größe beruht auf der Abhängigkeit von lediglich drei Raumkoordinaten, und nicht wie bei einer n -Elektronen-Wellenfunktion von N^3 Raumkoordinaten und den Spinkoordinaten.

$$\rho(\mathbf{r}_1) = n \cdot \int \cdots \int |\Psi(\mathbf{x}_1 \cdots \mathbf{x}_n)|^2 d\omega_1 d\mathbf{x}_2 \cdots \mathbf{x}_N \quad (2.12)$$

Bevor die ersten DFT-Methoden entwickelt wurden, haben *Hohenberg* und *Kohn* in zwei Theoremen erarbeitet, dass (i) ein externes Potential V_{ext} genau einer Elektronendichte zugeordnet ist, wodurch folgender funktionaler Ausdruck gilt

$$E = E[\rho] \quad (2.13)$$

und (ii) die exakte Grundzustandselektronendichte ρ immer einen kleineren Energieeigenwert liefert als eine Testelektronendichte $\tilde{\rho}$ und somit das Variationsprinzip angewendet werden kann.^[77]

$$E[\rho] < E[\tilde{\rho}] \quad (2.14)$$

Hohenberg und *Kohn* hatten jedoch keinen funktionalen Ausdruck zur Berechnung der kinetischen Energie der Elektronen und der potentiellen Energie der Elektron-Elektron-Wechselwirkung formuliert. Der Ausdruck des Energiefunktional hat folgende, allgemeine Form:

$$E[\rho] = T_e[\rho] + V_{Ne}[\rho] + V_{ee}[\rho] \quad (2.15)$$

Kohn und *Sham* erreichten die Formulierung eines Energiefunktional, indem die Gesamtelektronendichte als Summe von Einzelelektronendichten repräsentiert wurde, welche wiederum von nicht-wechselwirkenden Elektronen abgeleitet wurden.^[78]

$$\rho(\vec{r}) = \sum_i^N \chi_i^*(\vec{r}) \chi_i(\vec{r}) \quad (2.16)$$

Der Vorteil dieser Beschreibung bestand in der Formulierung eines Ausdrucks für die kinetische Energie der Elektronen. Der Energieausdruck aus Gleichung 2.15 verändert sich dadurch wie folgt:

$$E[\rho] = -\frac{1}{2} \sum_i^N \int \chi_i^*(\vec{r}) \nabla^2 \chi_i(\vec{r}) d\vec{r} + \int \rho(\vec{r}) V_{Ne} d\vec{r} + \frac{1}{2} \sum_i^N \sum_j^N \int \int \frac{\rho_i(\vec{r}_1) \rho_j(\vec{r}_2)}{r_{12}} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 + E_{XC}[\rho] \quad (2.17)$$

Die Ausdrücke der kinetische Energie und der Elektron-Elektron-Wechselwirkung entsprechen nun den Energiebeiträgen eines Systems nicht-wechselwirkender Elektronen. Der Übergang von diesem zu einem wechselwirkenden System geschieht mit Hilfe des Austausch-Korrelations-Terms E_{XC} , welcher die Korrekturen für die potentielle und kinetische Energien beinhaltet.

Die Lösungen für die Orbitale der nicht-wechselwirkenden Elektronen wird dabei auf die Ein-Elektron-Kohn-Sham-Gleichungen zurückgeführt:

$$\hat{f}_i^{KS} \chi_i = \epsilon_i \chi_i \quad (2.18)$$

Wobei der Ein-Elektron-Operator \hat{f}_i^{KS} folgende Form hat:

$$\hat{f}_i^{KS} = -\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{eff}(\vec{r}_1) \quad (2.19)$$

$$= -\frac{1}{2} \nabla^2 + \int \frac{\rho(\vec{r}_2)}{r_{12}} d\vec{r}_2 + V_{XC}(\vec{r}_1) - \sum_A^{N_{nuc}} \frac{Z_A}{r_{1A}} \quad (2.20)$$

Die Expansion der Orbitale χ_i in einen Basissatz $\{\phi_\mu\}$ und Integration von Gl. 2.18 führt zu folgender Lösung, welche in Matrixschreibweise angegeben ist.

$$\mathbb{F}^{KS} \mathbb{C} = \mathbb{S} \mathbb{C} \epsilon \quad (2.21)$$

Hier ist \mathbb{F}^{KS} die Matrix mit den Elementen des KS-Operators^{iv} für die Kombinationen der Basisfunktionen, \mathbb{C} enthält die Koeffizienten der Basisfunktionen zur Beschreibung der Kohn-Sham-Orbitale, \mathbb{S} entspricht der Überlapp-Matrix zwischen den Basisfunktionen und ϵ enthält nach Diagonalisierung der Matrixgleichung die Energieeigenwerte der Kohn-Sham-Orbitale.

Bis hier hin ist die DFT eine exakte Methode, allerdings ist der Ausdruck für E_{XC} unbekannt und muss genähert werden.^v Die einfachste Näherung ist die *local density approximation*

^{iv}Die Matrix wird auch als Fock-Matrix referenziert.

^vDie mathematischen und physikalischen Ideen hinter den unterschiedlichen Näherungen des Austausch-

(LDA).

$$E_{XC}^{LDA}[\rho] = \int \rho(\mathbf{r}) \epsilon_{XC}(\rho(\mathbf{r})) d\mathbf{r} \quad (2.22)$$

Dabei wird das Potential des Austausch-Korrelations-Terms mit dem Potential des homogenen Elektronengases genähert. Diese Annahme ist allerdings nur solange gerechtfertigt, wie sich die Elektronendichte innerhalb eines System nur langsam verändert. In erster Näherung könnte diese Methode für Metalle verwendet werden, jedoch für chemisch-gebundene Systeme liefert diese unzuverlässige Ergebnisse.

Ausgehend von der LDA ist die Einbeziehung der Ableitungen der Elektronendichte, also den Dichtegradienten, mit in die Näherung von E_{XC} einfließen zu lassen der nächste Schritt. Derartige Funktionale werden der Kategorie der *generalised gradient approximation* (GGA) zugeordnet. Zu diesen gehören zum Beispiel das von *Becke* und *Perdew* entwickelte BP86^[80, 81] oder auch das von *Perdew*, *Burke* und *Ernzerhof* entwickelte PBE^[82]-Funktional. Diese verbesserten die Qualität der berechneten Strukturen, Bindungsenergien und Materialeigenschaften im Vergleich zu den LDA-Funktionalen.

Die Weiterentwicklungen ausgehend von den GGA-Funktionalen, wie zum Beispiel die Einbeziehung der zweiten Ableitung (*meta*-GGA), die Nutzung des exakten HF-Austauschs (*hybrid*-Funktionale) oder die abstandsabhängige Behandlung des Austauschterms (*range separated* Funktionale) wurden im Rahmen dieser Arbeit nicht verwendet.

2.1.2. Rechnungen mit periodischen Randbedingungen

Die Berechnung von translationssymmetrischen, ausgedehnten Systemen, also eindimensionalen Ketten, zweidimensionalen Flächen oder dreidimensionalen Körpern, kann mit Hilfe von periodischen Randbedingungen durchgeführt werden. Derartige Systeme werden mit einer zentralen Einheitszelle, welche durch die Zellachsen ($\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$) definiert ist, beschrieben. Mit Hilfe eines Translationsvektors \vec{l} , welcher aus den ganzzahligen Vielfachen der Vektoren der Zellachsen hervorgeht, wird die zentrale Einheitszelle im Ortsraum vervielfacht.

$$\vec{l} = n_1 \vec{a}_1 + n_2 \vec{a}_2 + n_3 \vec{a}_3 \quad (2.23)$$

Mit Hilfe dieser Bedingung ist es auch möglich ein Orbital χ_i im periodischen Raum darzustellen. Dazu soll folgende Annahme gelten.

$$\chi_i(\vec{r}) = \chi_i(\vec{r} + \vec{l}) \quad (2.24)$$

Korrelations-Terms sind von *Becke* in einem Review sehr anschaulich zusammengefasst.^[79]

Wird exemplarisch ein H-Atom und dessen Orbital χ in einer eindimensionalen Zelle simuliert, wird durch die Annahme aus Gleichung 2.24 eine Kette von H-Atomen erzeugt, welche durch die Eigenschaften der zentralen Zelle definiert sind. (Abb. 2.1-a) Die Annahme, dass alle Nachbarzellen durch ein einziges Orbital beschrieben werden, ist jedoch nur in Ausnahmefällen gerechtfertigt. In der Realität würde es weitere Linearkombination der 1s-Orbitale geben, welche unterschiedlich viele Knoten aufweisen würden. (Abb. 2.1-b).

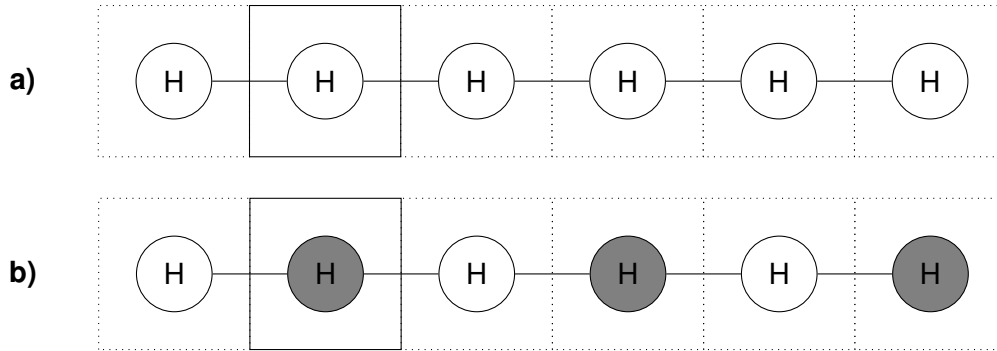


Abbildung 2.1.: Schematische Darstellung eines 1s-Orbitals eines H-Atoms in einer Einheitszelle (durchgezogener Kasten) und deren Nachbarzellen (gepunkteter Kasten). **a)** Kombination von Orbital entsprechend Gl. 2.24, **b)** Eine Kombination von Orbitalen, welche nicht durch Gl. 2.24 repräsentiert werden kann. (weiß - plus, grau - minus)

Um die elektronischen Eigenschaften eines ausgedehnten Systems darzustellen, ist die Einführung des reziproken Raums notwendig. Die Basisvektoren dieses Raums können wie folgt von den Vektoren der Einheitszelle abgeleitet werden:

$$\vec{b}_1 = 2\pi \frac{\vec{a}_2 \times \vec{a}_3}{\vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)}$$

$$\vec{b}_2 = 2\pi \frac{\vec{a}_3 \times \vec{a}_1}{\vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)}$$

$$\vec{b}_3 = 2\pi \frac{\vec{a}_1 \times \vec{a}_2}{\vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)}$$

Die Punkte im reziproken Raum sollen im folgenden als **k**-Punkte bezeichnet werden. Ein **k**-Punkt entspricht nun einer ebenen Welle, e^{ikl} . Diese hat eine Periodizität, welche einem Vielfachen der Periodizität der Einheitszelle entspricht. Somit ist es möglich durch Einführung des mathematischen Konzepts des reziproken Raums eine Linearkombination von Orbitalen zu erzeugen, welche über die Grenzen der betrachteten Einheitszelle hinausreicht. (Vgl. Abb. 2.1-b) Der durch die Vektoren \vec{b}_1 , \vec{b}_2 und \vec{b}_3 aufgespannte Raum wird auch als erste Brillouin-Zone (1BZ) bezeichnet. Dabei kann gezeigt werden, dass lediglich die **k**-Punkte der 1BZ notwendig sind, um die Realraum-Zelle als unendlich ausgedehntes System zu beschreiben. Wird nun ein translationssymmetrische Orbital mit Hilfe des Bloch-Theorems

dargestellt, entspricht dies folgendem Ausdruck.^[83]

$$\chi_i(\vec{r} + \vec{l}_i) = f(\vec{l}_i)\chi_i(\vec{r}) \text{ oder } \chi_{i,\vec{k}}(\vec{r}) = f(\vec{l}_i)\chi_i(\vec{r}) \quad (2.25)$$

Dabei ist der Bloch-Faktor f eine ebenen Welle, welche durch die Periodizität des Realraums und einem \mathbf{k} -Punkt des reziproken Raums definiert ist:

$$f(\vec{l}_i) = e^{i\vec{k} \cdot \vec{l}_i} \quad (2.26)$$

Da am Ausgangspunkt einer PBC-Rechnung nicht bekannt ist, welche der Wellenvektoren der 1BZ zur Beschreibung des Kristalls signifikant sind, muss eine gewisse Anzahl von \mathbf{k} -Punkten vorgeschlagen werden. Dabei sei auf das Schema von *Monkhorst* und *Pack* verwiesen, welches die 1BZ mit Hilfe eines Gitters äquidistanter Punkte beschreibt, welche entsprechend derer Symmetrie im reziproken Raum gewichtet werden.^[84] Dies entspricht einer Näherung, welche auch als *k-space-sampling* bezeichnet wird, da zur exakten Repräsentation eines ausgedehnten Systems alle Punkte der 1BZ in die Berechnung einbezogen werden müssten. Es konnte aber gezeigt werden, dass nur eine gewissen Anzahl der Wellenvektoren notwendig ist, um hinreichende Genauigkeiten zu erhalten. Dabei ist die Anzahl materialabhängig, und steigt in folgender Reihe an: Isolator > Halbleiter > Metall.

Durch die Einführung der Bloch-Funktionen für jeden definierten Wellenvektor \vec{k} vervielfacht sich die Komplexität der Rechnung insofern, dass die Matrixformulierung zur Lösung der Differentialgleichungen aus Gleichung 2.21 nicht einmal, sondern für jeden Wert des Wellenvektor gelöst werden muss.

$$\mathbb{F}^{\vec{k}} \mathbb{C}^{\vec{k}} = \mathbb{S}^{\vec{k}} \mathbb{C}^{\vec{k}} \mathbb{e}^{\vec{k}} \quad (2.27)$$

2.1.3. Die Dispersionsenergie

Die als London-Dispersion^[85,86] bekannte Wechselwirkung zwischen induzierten Dipolen liefert einen Energiebeitrag, welcher sich proportional zur sechsten Potenz des Abstands der interagierenden Partikel verhält. Typische DFT-Funktionale sind nicht oder nur teilweise in der Lage die langreichweitigen Dispersionsbeiträge zur Gesamtenergie zu erfassen. Ausnahmen sind die van-der-Waals-korrigierten Funktionale, zum Beispiel das VV10-Funktional^[87] von *Vydrov et al.*, welche derartige Wechselwirkungen explizit berechnen. Eine weitere Variante der Näherung der London-Dispersion basiert auf einer paarweisen Berechnung der additiven Energiebeiträge zwischen Atomen eines Systems, wobei gemittelte Dispersionskoeffizienten n -ter Ordnung ($n = 6, 8, 10 \dots$) verwendet werden. Dieses, vor allem von *Grimme*^[63–65], eingeführt Schema wird als DFT-D bezeichnet, wobei der dazugehörige Ener-

gieterm folgende Form hat.

$$E_{disp}^{DFT-D} = -\frac{1}{2} \sum_{A \neq B} \sum_{n=6,8,10,\dots} s_n \frac{C_n^{AB}}{R_{AB}^n} f_{damp}(R_{AB}) \quad (2.28)$$

Neben dem Skalierungsfaktor s_n , welcher den Beitrag der Dispersion in Abhängigkeit vom verwendeten Austausch-Korrelationsfunktional steuert, und der Dämpfungsfunktion f_{damp} , welche die Abstandsabhängigkeit steuert, ist die zentrale Größe dieses Ansatzes der Dispersionskoeffizient n -ter Ordnung C_n^{AB} der Atome A und B. Der Koeffizient sechster Ordnung wird entsprechend des folgenden Ausdrucks ermittelt.

$$C_6^{AB} = \frac{3}{\pi} \int_0^\infty \alpha^A(i\omega) \alpha^B(i\omega) d\omega \quad (2.29)$$

Die Frequenz-abhängige Polarisierbarkeit $\alpha^A(i\omega)$ des Atoms A werden auf Basis von TD-DFT-Rechnungen ermittelt.^[64]

Die Dämpfungsfunktion f_{damp} der dritten Generation dieses Ansatzes, als DFT-D3 bezeichnet, wird entsprechend der Arbeiten von *Becke* und *Johnson* gewählt.^[88] Dabei nimmt die Funktion für kurze Abstände einen konstanten Wert ungleich Null an.

2.1.4. Näherung relativistischer Effekte

Durch die Einführung der atomaren Einheiten, zur Verbesserung der Übersichtlichkeit der Schrödinger-Gleichung, wird die Masse eines Elektrons auf den Werte 1 gesetzt. Laut der Relativitätstheorie ist diese Annahme nur gerechtfertigt, solange der Quotient der Partikel- und Lichtgeschwindigkeit, $\frac{v}{c}$, sehr viel kleiner als eins ist. Andernfalls erhöht sich die Ruhemasse m_0 des Partikels entsprechend folgender Gleichung.

$$m = m_0 \left(\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}} \right)^{-1} \quad (2.30)$$

Es wird angenommen, dass die relativistischen Effekte für die Elemente der ersten drei Perioden vernachlässigbar sind. Werden jedoch schwerere Kerne betrachtet, muss damit gerechnet werden, dass aufgrund der erhöhten Masse des Kerns die kernnahen Elektronen zur Aufrechterhaltung des Kernabstands eine deutlich höhere Geschwindigkeit haben. Aus Gleichung 2.30 folgt somit eine Erhöhung der Masse des Elektrons, woraus wiederum ein kontrahierter Kernabstand folgt. Durch die Kontraktion der s-Elektronen wird das Kernpotential stärker abgeschirmt, wodurch auf kernferne Elektronenschalen eine geringe-

re Kernanziehungskraft wirkt und somit eine Dekontraktion der p-, d- und f-Elektronen zu erwarten ist.

Zur Einbeziehung relativistischer Effekte hat Dirac folgende Erweiterung der Schrödinger-Gleichung vorgeschlagen.

$$\{c\boldsymbol{\alpha} \cdot \mathbf{p} + \beta mc^2\}\Psi = i\frac{\partial\Psi}{\partial t} \quad (2.31)$$

Dabei repräsentieren α und β 4×4-Matrizen, wobei α durch die Pauli-Spin-Matrizen $\sigma_{x/y/z}$ und β durch eine Einheitsmatrizen auf 2×2-Matrizen zurückgeführt werden können. Da die Dirac-Gleichung vier-dimensional ist, kann auch die relativistische Wellenfunktion in vier Teile, die Spin-Anteile der großen (L) und kleinen (S) Beiträge, untergliedert werden.

$$\Psi = \begin{pmatrix} \Psi_{L,\alpha} \\ \Psi_{L,\beta} \\ \Psi_{S,\alpha} \\ \Psi_{S,\beta} \end{pmatrix} \quad (2.32)$$

Hier entsprechen die großen Komponenten, $\Psi_{L,\alpha}$ und $\Psi_{L,\beta}$, die Beiträge der Elektronen und die kleinen Komponenten, $\Psi_{S,\alpha}$ und $\Psi_{S,\beta}$, die Kopplung zwischen Elektronen und Positronen. Die Lösung der Gleichung 2.31 kann nun in Anwesenheit eines elektrischen Potentials \mathbf{V} als Gleichungssystem dargestellt werden.

$$E\Psi_L = c(\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p})\Psi_S + \mathbf{V}\Psi_L \quad (2.33)$$

$$E\Psi_L = c(\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p})\Psi_L + (-2mc^2\mathbf{V})\Psi_S \quad (2.34)$$

Wobei folgende Relation zwischen Ψ_S und Ψ_L durch Einsetzen und Umstellen erhalten werden kann.

$$\Psi_S = \mathbf{K} \frac{\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p}}{2mc} \Psi_L \text{ mit } \mathbf{K} = \left(1 + \frac{E - \mathbf{V}}{2mc^2}\right)^{-1} = \sum_{n=0}^{\infty} \left(\frac{\mathbf{V} - E}{2mc^2}\right)^n \quad (2.35)$$

Wird dieser Ausdruck in Gleichung 2.33 eingesetzt, kann folgender Ausdruck erhalten werden.

$$\left[\frac{1}{2m}(\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p})\mathbf{K}(\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p}) + (\mathbf{V} - E)\right]\Psi_L = 0 \quad (2.36)$$

\mathbf{K} kann dabei als Reihe entwickelt werden. Wird diese Reihe nach dem ersten Term

abgebrochen, entspricht dies der *zeroth order regular approximation* (ZORA).^[89] Wird dieser Ausdruck in Gleichung 2.36 eingesetzt, kann der Energieausdruck erhalten werden, welcher bezüglich des nullten Gliedes von \mathbf{K} korrigiert ist.

$$\left[\frac{c^2 \mathbf{p}^2}{2mc^2 - \mathbf{V}} + \frac{2c^2}{(2mc^2 - \mathbf{V}^2)^2} - \frac{Zs\mathbf{I}}{r^3} + \mathbf{V} \right] \Psi_L = E\Psi_L \quad (2.37)$$

Somit ist bereits in dieser Näherung die Spin-Orbit-Kopplung enthalten. Allerdings ist die erhaltene Korrektur nicht invariant bezüglich des Eingangspotentials.

2.2. Vorstellung von Basissätzen

Die Elektronendichte als zentrale Größe der DFT wird mit nicht-wechselwirkenden Elektronen beschrieben. Diese Elektronen, beziehungsweise deren Orbitale, werden als Linearkombination von Basisfunktionen berechnet. Diese Basisfunktionen werden hier in folgende zwei Kategorien eingeteilt werden: (i) lokale, Atom-zentrierte Basisfunktionen und (ii) nicht-lokale Basisfunktionen.

Lokale Basisfunktionen Zu den lokalen Basisfunktionen gehören die bereits erwähnten STOs und GTOs. Die allgemeine Form dieser Funktionen entspricht folgenden Ausdrücken.

$$\text{STO: } \phi_{\zeta,n,l,m}(r, \theta, \varphi) = NY_{l,m}(\theta, \varphi)r^{n-1}e^{-\zeta r} \quad (2.38)$$

$$\text{GTO: } \phi_{\zeta,n,l,m}(r, \theta, \varphi) = NY_{l,m}(\theta, \varphi)r^{2n-2-l}e^{-\zeta r^2} \quad (2.39)$$

Dabei ist N eine Normalisierungskonstante und $Y_{l,m}$ eine Kugelflächenfunktionen. Die STOs sind geeignet, den Kurvenverlauf eines Orbitals aufgrund des exponentiellen Verlaufs nahe und weit entfernt vom Kern zu beschreiben. Hier haben die GTOs wegen der Abhängigkeit vom e^{r^2} -Term einen Nachteil, da die Kurve im Kernbereich abflacht und weit entfernt vom Kern zu schnell abfällt. Jedoch können mehrere GTOs kombiniert werden, um diesen Verlauf besser zu reproduzieren. Grundlage dafür sind die mathematisch, einfachen Lösungen zur Berechnung von Mehrzentren-Integralen auf der Basis von GTOs, welche mit STOs nur über numerische Methoden genähert werden können.

Unabhängig von der Art der lokalen Basisfunktion werden Basissätze entsprechend der Anzahl der Funktionen zur Repräsentation eines Orbitals benannt. Dabei wird von einem *Minimal-Basissatz* gesprochen, wenn genau eine Funktion ein Elektron beschreibt. Diese sind jedoch für die Beschreibung von chemischen Bindungen zu unflexibel. Deshalb werden n - ζ Basisfunktionen für ein Elektron eingeführt, wobei n positive, ganzzahlige Werte von 2 bis (potentiell) unendlich annehmen kann. Die Nomenklatur lautet dementsprechend für $n=2$:

double- ζ - DZ; $n=3$: triple- ζ - TZ; $n=4$: quadruple- ζ - QZ und so weiter.

Die Vervielfachung der Anzahl von Basisfunktionen je AO zur Erhöhung der Genauigkeit ist nur für Simulationen sinnvoll, welche nicht-interagierende Atome beinhalten. Kommt es zur Überlappung von AOs und zur Ausbildung von MOs, dann ist die Einführung von Polarisationsfunktionen notwendig. Dabei wird ein AO mit der Drehimpulsquantenzahl l immer mit einer Funktion polarisiert, welche die Drehimpulsquantenzahl $l+1$ repräsentiert. Die Nomenklatur lautet wie folgt: $nZiP$, wobei i der Anzahl an Polarisationsfunktionen je AO entspricht und positive, ganzzahlige Wert größer als 1 annimmt.

Da sich die Rumpfelektronen von Atomen nicht an der Ausbildung von chemischen Bindungen beteiligen, ist es nicht notwendig den damit verbunden Orbitalen die gleiche Flexibilität zu gewähren, wie den Valenzelektronen. Durch die Einführung von *split-valence*-Basissätzen wird dies umgesetzt. Die Nomenklatur lautet wie folgt: $nZViP$.

Nicht-lokale Basisfunktionen Die nicht-lokalen Basisfunktionen, am Beispiel der PW, werden für Systeme benötigt, welche nur mäßig von Fluktuationen der Elektronendichte oder Wellenfunktionen abhängig sind und mit Hilfe von periodischen Randbedingungen beschrieben werden. Die PWs entsprechen dabei folgendem Ausdruck:

$$\text{PW: } \phi_{\alpha}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\mathbf{G}_{\alpha}\mathbf{r}} \quad (2.40)$$

Hier ist V das Zellvolumen und \mathbf{G} ein Wellenvektor, welcher die Wellenlänge der Funktion steuert. Zusätzlich beschränkt \mathbf{G} auch die resultierende Basisfunktion auf die Periodizität der betrachteten Einheitszelle. Die Anzahl der erzeugten Funktionen wird über einen Energie-Grenzwert gesteuert, welcher folgendem Ausdruck entspricht:

$$E = \frac{1}{2} \mathbf{G}_{\alpha}^2 \quad (2.41)$$

Wie bereits erwähnt, eignen sich PWs am besten zur Beschreibung von homogenen Systemen. Dies ist für große Abstände von Atomkernen gerechtfertigt, aber in der Nähe der Kerne nicht mehr. Ein Ansatz zur Verbesserung der Qualität der PW-Basissätze ist die von Blöchl entwickelte *projector augmented wave* (PAW) Methode.^[90] Dabei wird der Realraum entsprechend eines Grenz-Radius r_c um die Atome in einen Kern- und einen Valenzbereich unterteilt. Der Valenzbereich wird weiterhin von den oben eingeführten PWs beschrieben, aber der Kernbereich wird durch eine pseudo-Wellenfunktion, ψ^{ps} , und dem assoziierten pseudo-Potential, V_{ps} , beschrieben. Die pseudo-Wellenfunktion wird dabei von den *pseudo partial waves* χ^{ps} aufgebaut. Die Ein-Elektronen-Wellenfunktion innerhalb des Kernbereichs

hat nun folgende Form:

$$|\psi\rangle = |\psi^{ps}\rangle + \sum_i (|\chi_i\rangle - |\chi_i^{ps}\rangle) \langle p_i | \psi^{ps} \rangle \quad (2.42)$$

Durch die Projektor-Funktionen p_i wird zum einen der Übergang vom Valenz- zum Kernbereich geglättet und zum anderen werden die PWs durch die pseudo-Funktionen ersetzt.

2.3. Geometrieoptimierung und Frequenzberechnung

Zum Beginn einer Studie sind die Kernkoordinaten, welche die Struktur des Modellsystems definieren, meist nicht bekannt und ausgehend von einer Startstruktur wird nach einem lokalen Minimum der Potentialhyperfläche (PES) gesucht. Dazu wird der Gradienten-Vektor \mathbf{g} ermittelt, welcher die erste Ableitung der Energie E der PES nach den N Kern-Koordinaten \mathbf{R} beinhaltet.

$$\mathbf{g}(\mathbf{R}) = \left[\frac{\delta E}{\delta \mathbf{R}_1}, \frac{\delta E}{\delta \mathbf{R}_2}, \dots, \frac{\delta E}{\delta \mathbf{R}_N} \right] \quad (2.43)$$

Der negative Gradienten-Vektor, $\mathbf{d} = -\mathbf{g}$, zeigt dabei in die Richtung der Energieminimierung. Werden nun die Kernkoordinaten entsprechend des Betrags des Vektors \mathbf{d} verschoben, so wird immer eine Energieminimierung des Modellsystems erreicht. Dieses Verfahren entspricht der *steepest-descent* (SD)-Methode. Der große Nachteil des SD-Verfahrens ist, dass in der Nähe eines lokalen Minimums der Betrag des Vektors \mathbf{d} sich verkürzt und das energetische Minimum niemals erreicht wird.

Dieser Nachteil wird durch die *conjugate gradient* (CG) Methode vermindert. Dabei wird der Vektor \mathbf{d} sowohl aus dem Gradienten des aktuellen Zyklus, \mathbf{g}_i , als auch aus dem Vektor des vorhergehenden Zykluses, \mathbf{d}_{i-1} , konstruiert.

$$\mathbf{d}_i = -\mathbf{g}_i + \beta_i \mathbf{d}_{i-1} \quad (2.44)$$

Zusätzlich wird ein Skalierungsfaktor β_i eingeführt, welcher sowohl die Aufgabe übernimmt, die Energieminimierung des vorhergehenden Schrittes \mathbf{d}_{i-1} nicht wieder rückgängig zu machen und weiterhin die Schrittlänge kontrolliert. Eine gängige Formulierung des Faktors β_i wurde von *Polak* und *Ribiere* entwickelt.

$$\beta_i^{PR} = \frac{\mathbf{g}_i^t (\mathbf{g}_i - \mathbf{g}_{i-1})}{\mathbf{g}_{i-1}^t \mathbf{g}_{i-1}} \quad (2.45)$$

Schwingungsfrequenzen Zur Berechnung der Schwingungsfrequenzen eines Moleküls muss die Schrödinger-Gleichung für die Kernwellenfunktion Ξ gelöst werden.

$$\left[-\sum_A^N \frac{1}{2m_A} \nabla_A^2 + V(\mathbf{R}) \right] \Xi(\mathbf{R}) = E \Xi(\mathbf{R}) \quad (2.46)$$

Die zentrale Größe zur Ermittlung der Schwingungsfrequenz ist das Potential $V(\mathbf{R})$. Dieses Potential kann in Form einer Taylor-Reihenentwicklung um den Gleichgewichtsabstand, \mathbf{r}_{eq} , ermittelt werden, wobei das Abbrechen der Reihe nach dem zweiten Glied zur harmonischen Näherung führt. Durch Einsetzen der Hesse-Matrix für die Kraftkonstanten kann folgender Ausdruck erhalten werden.

$$\left[-\sum_A^N \frac{1}{2m_A} \frac{\partial^2}{\partial \mathbf{x}_A^2} + \frac{1}{2} (\mathbf{x} - \mathbf{x}_{eq})^t \mathbb{H} (\mathbf{x} - \mathbf{x}_{eq}) \right] \Xi(\mathbf{x}) = E \Xi(\mathbf{x}) \quad (2.47)$$

Durch Transformation von den Kernkoordinaten \mathbf{x}_i hin zu den Massen-abhängigen, Raumkoordinaten wird die Lösung dieser Gleichung vereinfacht und die erhaltenen Schwingungen entsprechen den Schwingungsmoden des Systems.

2.4. Methoden zur Bindungsanalyse

2.4.1. Ladungsanalyse

Die Ladungsanalyse bietet die Möglichkeit den Ladungstransfer zwischen Fragmenten zu quantifizieren. Dabei wird das delokalisierte Bild der Elektronendichte oder Wellenfunktion auf ein lokalisiertes Bild von Punktladungen reduziert.

Ladungsverteilung nach Hirshfeld Die Elektronendichte-basierte Methode von Hirshfeld beruht auf der Partitionierung und Gewichtung des Realraums auf der Basis der überlappenden, atomaren Elektronendichten.^[91] Dabei wird jedem Integrationspunkt ein Gewichtungsfaktor w_A bezüglich der atomaren Anteile zugewiesen, welcher wie folgt definiert ist.

$$w_A(\mathbf{r}) = \frac{\rho_A^{atomic}(\mathbf{r})}{\rho_{promol}(\mathbf{r})} \text{ mit } \rho_{promol}(\mathbf{r}) = \sum_A^{N_{nuc}} \rho_A^{atomic}(\mathbf{r}) \quad (2.48)$$

Dabei ist ρ_A^{atomic} die Elektronendichte des Atoms A und ρ_{promol} die Summe aller atomarer Elektronendichten. Zur Ermittlung der Ladung, welche dem A-ten Atom zugewiesen

werden soll, wird über das Produkt aus Gewichtungsfaktor und relaxierter Elektronendichte integriert und die Differenz bezüglich der Anzahl der Elektronen im neutralen Zustand ermittelt.

$$Q_A = Z_A - \int w_A(\mathbf{r}) \rho_{relax}(\mathbf{r}) d(\mathbf{r}) \quad (2.49)$$

Die Wahl der atomaren Zustände, typischerweise sphärisch-gemittelte Näherung, bietet Raum für Kritik, wie auch die Wahl der Methode zur Berechnung der atomaren Elektronendichten.

Natürliche Besetzungsanalyse Die natürliche Besetzungsanalyse basiert auf der Dichtematrix \mathbb{P} , welche durch einen lokalen, atom-zentrierten Basissatz beschrieben wird. Dabei sind die Basisfunktionen entsprechend der Atomkerne in Blöcken sortiert. Als Beispiel wird ein System mit drei Atomen A, B und C gewählt.

$$\mathbb{P} = \begin{pmatrix} \mathbb{P}^{AA} & \mathbb{P}^{AB} & \mathbb{P}^{AC} \\ \mathbb{P}^{BA} & \mathbb{P}^{BB} & \mathbb{P}^{BC} \\ \mathbb{P}^{CA} & \mathbb{P}^{CB} & \mathbb{P}^{CC} \end{pmatrix} \quad (2.50)$$

Diese Dichtematrix besteht aus den Untereinheiten, welche die Beteiligung der Basisfunktionen widerspiegeln. Nun werden die Untereinheiten, welche nur zu einem Atomkern (\mathbb{P}^{AA} , \mathbb{P}^{BB} , \mathbb{P}^{CC}) gehören, diagonalisiert, um die prä-natürlichen Atomorbitale (prä-NAO) zu erhalten. Diese sind zueinander nicht orthogonal. Anschließend werden zuerst jene prä-NAOs zueinander orthogonalisiert, welche einen Besetzungsgrenzwert überschreiten. Dann werden die schwach-besetzten prä-NAOs eines Atomkerns mit Hilfe des Gram-Schmidt-Verfahrens bezüglich der stark-besetzten NAOs des selben Atomkerns orthogonalisiert. Abschließend werden die schwach-besetzten prä-NAOs aller Atomkerne zueinander orthogonalisiert.

Wird die Dichtematrix in die Repräsentation der orthogonalen NAOs überführt, geben die Hauptdiagonalelemente die Besetzungszahlen der NAOs an. Werden dabei jene Elemente eines Atomkerns aufsummiert und anschließend um die Anzahl der Elektronen des Atoms vermindert, wird die Ladung jenes Kerns ermittelt.

2.4.2. Energie-Dekompositions-Analyse

Allgemein ist die zentrale Größe von EDA-Methoden die Wechselwirkungsenergie ΔE_{int} , welche als Differenz zwischen der Gesamtenergie eines Systems AB und den dazugehörigen

Fragment-Energien A und B ermittelt werden kann.^{vi}

$$\Delta E_{int} = E_{AB} - (E_A + E_B) \quad (2.51)$$

Dabei werden die Atomkoordinaten der Fragmente bezüglich der Atomkoordinaten des Systems AB eingefroren. Um die Energie ΔE_{int} mit einer physikalisch messbaren Größen zu verknüpfen, müssen die Fragmente mit Hilfe der Geometrieoptimierung relaxiert werden. Die Energiedifferenz zwischen relaxierten Fragment, welche sich im elektronischen Grundzustand (GS) befinden, und den deformierten Fragmenten, welche nicht zwingend im GS vorliegen müssen, wird als Präparationsenergie ΔE_{prep} bezeichnet.

$$\Delta E_{prep} = (E_A^{GS} + E_B^{GS}) - (E_A + E_B) \quad (2.52)$$

Durch Addition der Präparationsenergie und der Wechselwirkungsenergie wird die Bindungsenergie ΔE_{bond} erhalten, welche der negativen Bindungsdissoziationsenergie D_e entspricht.

$$\Delta E_{bond} = \Delta E_{int} + \Delta E_{prep} = -D_e \quad (2.53)$$

Das Verfahren zur Dekomposition der Wechselwirkungsenergie lässt sich in vier Teilschritte untergliedern, welche in Abbildung 2.2 dargestellt sind.

Den separat berechneten, deformierten Fragmenten lassen sich die Fragmentwellenfunktionen Ψ_A und Ψ_B zuordnen. Im ersten Schritt werden die Fragmente wieder in die Struktur des Gesamtsystems AB gebracht. Durch Betrachtung lediglich der Atomkoordinaten ist es möglich mit der semi-empirischen Dispersionskorrektur von *Grimme* die Änderung der Dispersionsenergie ΔE_{disp} zwischen diesem Zustand und den separierten Fragmenten zu ermitteln.

$$\Delta E_{disp} = E_{disp,AB} - (E_{disp,A} + E_{disp,B}) \quad (2.54)$$

Zusätzlich tritt zwischen den nicht-orthogonalen Fragmentwellenfunktionen die pseudo-klassische, elektrostatische Wechselwirkung ΔE_{elstat} auf, welche die Coulomb-Wechselwirkung zwischen Kern-Kern, Kern-Elektronen und Elektronen-Elektronen be-

^{vi}Die Anzahl der Fragmente ist zur Wahrung der Übersichtlichkeit auf zwei beschränkt, kann aber auch größer gewählt werden.

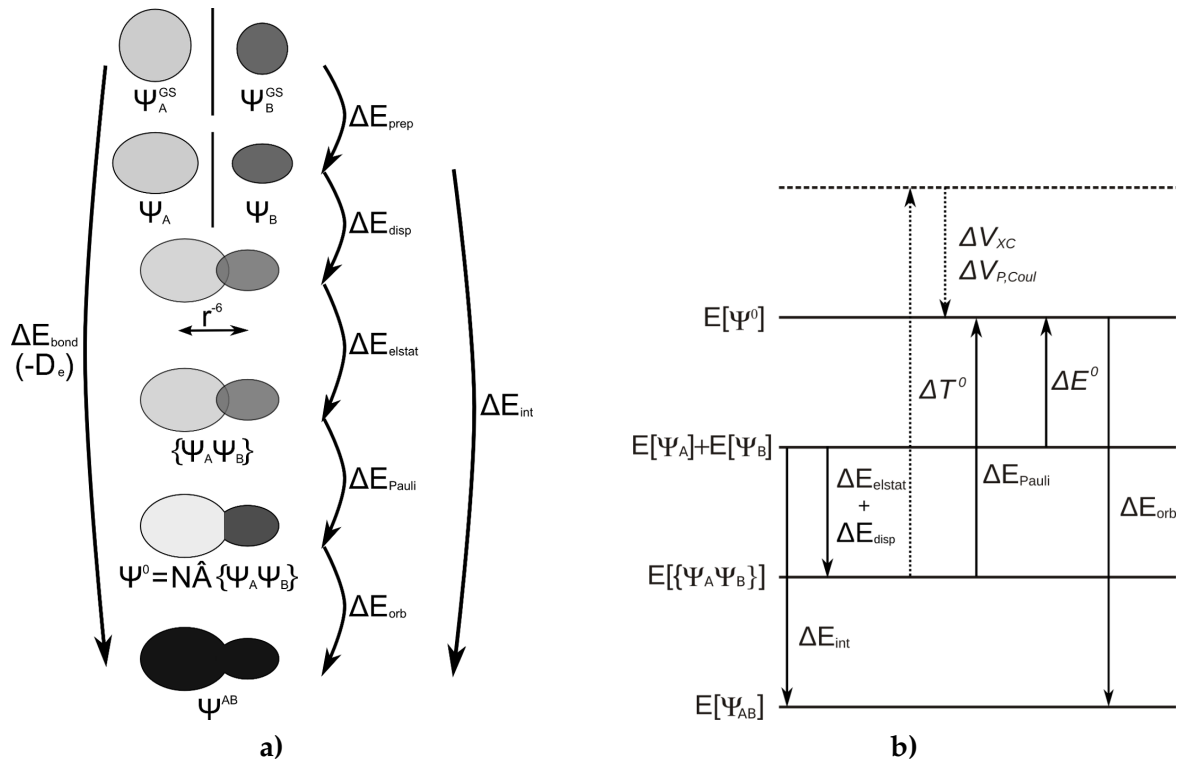


Abbildung 2.2.: **a)** Schematische Darstellung der Einzelschritte zur Durchführung der EDA und zur Berechnung der Bindungsenergie. **b)** Schematische Darstellung der assoziierten Energieniveaus der berechneten Wellenfunktionen. (Abbildungen der Referenz [92] entnommen)

schreibt.

$$\Delta E_{elstat} = \sum_{\alpha \in A} \sum_{\beta \in B} \frac{Z_\alpha Z_\beta}{|R_\alpha - R_\beta|} - \sum_{\alpha \in A} \int \frac{Z_\alpha \rho_B(r_i)}{|R_\alpha - r_i|} dr_i - \sum_{\beta \in B} \int \frac{Z_\beta \rho_A(r_i)}{|R_\beta - r_i|} dr_i - \int \int \frac{\rho_A(r_i) \rho_B(r_j)}{|r_i - r_j|} dr_i dr_j \quad (2.55)$$

Weiterhin ändert sich der Beitrag der Austausch-Korrelationswechselwirkung, durch die Annäherung der Fragmentelektronendichten, welche sich als folgende Differenz darstellen lässt.

$$\Delta \tilde{E}_{XC} = E_{XC}[\{\Psi_A \Psi_B\}] - (E_{XC,A} + E_{XC,B}) \quad (2.56)$$

Im nächsten Schritt werden die nicht-orthogonalen Fragmentwellenfunktionen mit Hilfe eines dreistufigen Verfahrens orthogonalisiert. Dabei werden zuerst die besetzten Orbitale zueinander entsprechend dem Löwdin-Verfahren orthogonalisiert. Anschließend werden die nicht-besetzten Orbitale bezüglich der besetzten Orbitale nach dem Gram-Schmidt-Formalismus orthogonalisiert, wobei der Orthogonal-Raum für jeden sukzessiven Schritt aus

den besetzten Orbitalen besteht. Abschließend werden die nicht-besetzten Orbitale ebenfalls zueinander mit Hilfe des Löwdin-Verfahrens orthogonalisiert. Die resultierende Fragmentorbitalbasis wird als Löwdin-Basis bezeichnet und beschreibt die intermediäre Wellenfunktion Ψ^0 .

Der Energieunterschied $\Delta\tilde{E}_{\text{Pauli}}$ zwischen den Wellenfunktionen der nicht-orthogonalisierten und der orthogonalisierten Fragmentorbitale wird mit Hilfe der *transition state* (TS)-Methode, welche von Ziegler und Rauk erarbeitet wurde, berechnet.^[93] Somit lässt sich der Energieausdruck für die Pauli-Repulsion wie folgt darstellen.

$$\Delta E_{\text{Pauli}} = \Delta\tilde{E}_{\text{Pauli}} + \Delta\tilde{E}_{\text{XC}} \quad (2.57)$$

Im letzten Schritt wird die orthogonalisierte Wellenfunktion mit Hilfe des SCF-Ansatzes optimiert, um die relaxierte Wellenfunktion Ψ_{AB} zu erhalten. Der assoziierte Energieunterschied ΔE_{orb} kann ebenfalls mittels der TS-Methode berechnet werden, wobei unter Verwendung von Punktgruppensymmetrie auch die Untergliederung des Energiebeitrags zu den irreduziblen Darstellungen möglich ist.

Zusätzlich kann durch die Kombination der NOCV- und der TS-Methode der Orbitalrelaxationsterm entsprechend den NOCV Deformationsdichten unterteilt werden. Dazu wird die Deformationsdichtematrix $\Delta\mathbf{P}$, welche die Differenz zwischen den Dichtematrizen der beiden Wellenfunktionen repräsentiert, in die Löwdin-Basis transformiert und anschließend diagonalisiert. Dadurch werden sowohl die Koeffizienten zur Konstruktion der NOCV Orbitale ψ_i^{NOCV} und die NOCV Eigenwerte v_i zugänglich. Da immer Paare von NOCV Eigenwerte vorliegen, welche sich durch das Vorzeichen unterscheiden, können zwei NOCV Orbitale kombiniert werden um eine NOCV Deformationsdichte zu beschreiben.

$$\Delta\rho_i^{\text{NOCV}}(\mathbf{r}) = |v_i| \left[|\psi_{+i}^{\text{NOCV}}(\mathbf{r})|^2 + |\psi_{-i}^{\text{NOCV}}(\mathbf{r})|^2 \right] \quad (2.58)$$

Die NOCV Deformationsdichten $\Delta\rho_i^{\text{NOCV}}$ beschreiben den Elektronenfluss vom orthogonalisierten zum relaxierten Zustand. Diesen können mit der TS-Methode die Energiewerte E_i^{NOCV} zugeordnet werden.

2.5. Methodik

Allgemeine Anmerkung

Alle nachfolgend angegebenen, absoluten Energien, und den darauf basierenden Differenzen, werden in der Einheit $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ angegeben, insofern nicht anderweitig darauf hingewiesen wird.

Die Darstellung von Molekül- oder Kristallorbitalen wird für besetzten Orbitale mit dem blau/rotem- und für die unbesetzten Orbitale mit grün/gelbem Farbschemata repräsentiert. Falls nicht anders erwähnt, wurde ein Konturwert von ± 0.05 verwendet.

Die Darstellungen von Deformationsdichten sind ebenfalls in einem blau/roten Schema präsentiert, wobei blau dem Zufluss und rot dem Abfluss von Ladungsdichte entspricht. Falls nicht anders erwähnt, wurde ein Konturwert von ± 0.001 verwendet.

Weiterhin sei auch auf das **Abkürzungsverzeichnis** und die Farbtabelle C.39 für verschiedene Elemente hingewiesen.

Verwendete Programme

Im Rahmen dieser Arbeit wurden folgende Programm-Pakete verwendet:

Vienna ab-initio simulation package (VASP) wurde zur Geometrieoptimierung, Schwingungsfrequenzberechnung (Version 5.2.12 und Version 5.3.5) und zur Durchführung der pNBO (Version 4.6) ausgedehnter Systeme genutzt.^[94–97] Zur Erzeugung der Basisfunktionen wurde dabei die PAW-Methode verwendet.^[90, 98]

Amsterdam Density Functional (ADF) Version 2012 wurde zur Geometrieoptimierung, Schwingungsfrequenzberechnung und zur Durchführung der EDA und EDANOCV für Moleküle genutzt.^[99–101] Dabei wurden triple- ζ -Basissätze^[102] und die ZORA-Methode^[89, 103–106] verwendet.

ADF-BAND wurde zur Durchführung von Hirschfeld-Ladungsanalysen, der pEDA (Entwickler-Version 2012)^[107–109] und der pEDANOCV (Entwickler-Version 2014)^[110–112] für ausgedehnte Systeme genutzt.

Die Darstellung der Orbitale und Deformationsdichten wurde mit dem *graphical user interface* (GUI) von SCM durchgeführt.

Verfügbare Rechenkapazitäten

Die im Rahmen dieser Arbeit angefertigten Rechnungen wurden mit folgenden Clustern angefertigt:

Marburger Rechencluster 2 (MaRC2) besteht aus 96 Rechenknoten, wobei 4 mal 88 (Knoten) AMD Opteron 6276 (Interlagos) Prozessoren und 4 mal 8 (Knoten) AMD Opteron 6376 (Abu Dhabi) Prozessoren verbaut sind. Auf jedem der Rechenknoten stehen 256 GB RAM-

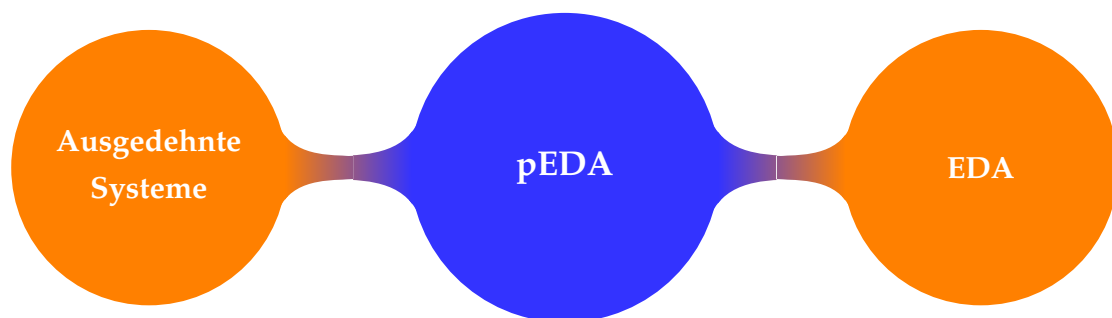
und 2 TB Festplatten-Speicher zur Verfügung. Die Kommunikation zwischen den Knoten geschieht mit Hilfe eines InfiniBand-Netzwerks.

LOEWE-Cluster im Center for Scientific Computing Frankfurt (LOEWE-CSC) besteht aus 792 Rechenknoten, wobei 2 mal 600 (Knoten) AMD Opteron 6172 (Interlagos) Prozessoren mit AMD Radeon HD5800, 2 mal 152 (Knoten) Intel Xeon E5-2670 v2 Prozessoren und 2 mal 40 (Knoten) Intel Xeon E5-2630 v2 Prozessoren mit 2 AMD FirePro S10000 verbaut sind. Auf jedem der Rechenknoten stehen 64 GB bis 128 GB RAM-Speicher zur Verfügung. Die Kommunikation zwischen den Knoten geschieht mit Hilfe eines InfiniBand-Netzwerks.

Annemarie-Cluster besteht aus 7 Rechenknoten, wobei 2 mal 7 (Knoten) Intel E5-2670 Prozessoren verbaut sind. Auf jedem der Rechenknoten stehen 64 GB RAM-Speicher zur Verfügung.

Teil I.

Erweiterung des EDA Schemas zur Analyse periodischer Systeme



Dieser Abschnitt beschäftigt sich mit der Energie-Dekompositionsanalyse für Rechnungen mit periodischen Randbedingungen (pEDA). Dabei wird zunächst im Kapitel 3 vorgestellt wie die Berechnung der einzelnen Energieterme - ΔE_{elstat} , ΔE_{disp} , ΔE_{Pauli} und ΔE_{orb} - in dem Programm ADF-BAND eingearbeitet ist. Einer der Schwerpunkte ist dabei die Erarbeitung der Definition für die intermediäre Wellenfunktion Ψ^0 im reziproken Raum.

Im anschließenden Kapitel 4 werden die Ergebnisse der pEDA mit der bereits etablierten Methode für molekulare Verbindungen, der EDA, verglichen. Um eine sichere Basis für Vergleichbarkeit zu schaffen, werden auch die Einflüsse der verschiedenen Basissätze, der frozen-core Näherung und der Integrationsgrids im Rahmen von Konvergenzstudien diskutiert.

Im Kapitel 5 werden die Ergebnisse der pEDA für Berechnungen von Oberflächen-Adsorbat-Wechselwirkungen vorgestellt. Dabei wird zunächst die Konvergenz der Ergebnisse in Abhängigkeit von den Basissätzen, der *frozen core* Näherung, der Integrationsgrids und der Genauigkeit der k-Raumbeschreibung diskutiert. Im Anschluss werden die Ergebnisse der pEDA mit bereits veröffentlichten Ergebnissen mit Bezug zur Analyse der chemischen Bindung für Rechnungen von Oberflächen-Adsorbat-Systemen, wie z.B. der CSOV Methode für CO-Adsorption auf MgO-Oberflächen, der Philipsen-EDA für H₂-Adsorption auf metallischen Oberflächen oder der Cluster-Ansatz-EDA für Adsorption von kleinen Molekülen auf Si(001)-Oberflächen, verglichen.

3. Implementierung der pEDA

Ausgehend von der Philipsen-EDA^[69], welche für Spin-beschränkte Fragmente die Konstruktion der intermediären Wellenfunktion Ψ^0 für ausgedehnte Systeme ermöglichte, wurde die Erweiterung zur pEDA eingearbeitet. Da letztere Methode ebenfalls Ψ^0 als zentrale Größe betrachtet, wird die Vorgehensweise zur Konstruktion dieser Wellenfunktion von Philipsen und Baerends ebenfalls hier vorgestellt werden.

Die Grundlagen zur Berechnung der Bindungsbeiträge der pEDA^[92] sind die Wellenfunktionen der Fragmente, Ψ_A und Ψ_B , sowie der relaxierten Gesamt-Wellenfunktion Ψ_{AB} . Potentiell kann die Methode auf eine beliebige Anzahl von Fragmenten ausgeweitet werden, jedoch soll für die Erklärung lediglich ein Zwei-Fragment-Beispiel diskutiert werden, bei welchem der Spin und die imaginären Anteile vernachlässigt werden. Die drei Wellenfunktionen können mit Hilfe der dazugehörigen Koeffizientenmatrizen aus der Atomorbital-Basis $\{\phi^{\text{VOC}}(\mathbf{k})\}$ berechnet werden, welche aus n_{bas} Basisfunktionen aufgebaut wird.ⁱ Diese Basis wird im folgenden auch als *valence orthogonal on core* (VOC) Basis bezeichnet werden.

$$\Psi_A = \sum_{\mathbf{k}=1}^{kun} \left\{ \sum_{i=1}^{n_{\text{bas}}(A)} \chi_{i,A}(\mathbf{k}) \right\} = \sum_{\mathbf{k}=1}^{kun} \left[\mathbb{C}^{\text{VOC}/A}(\mathbf{k}) \left\{ \sum_{\mu=1}^{n_{\text{bas}}(A)} \phi_{\mu}^{\text{VOC}}(\mathbf{k}) \right\} \right] \quad (3.1)$$

$$\Psi_B = \sum_{\mathbf{k}=1}^{kun} \left\{ \sum_{i=1}^{n_{\text{bas}}(B)} \chi_{i,B}(\mathbf{k}) \right\} = \sum_{\mathbf{k}=1}^{kun} \left[\mathbb{C}^{\text{VOC}/B}(\mathbf{k}) \left\{ \sum_{v=1}^{n_{\text{bas}}(B)} \phi_v^{\text{VOC}}(\mathbf{k}) \right\} \right] \quad (3.2)$$

$$\Psi_{AB} = \sum_{\mathbf{k}=1}^{kun} \left\{ \sum_{i=1}^{n_{\text{bas}}(A)+n_{\text{bas}}(B)} \chi_{i,AB}(\mathbf{k}) \right\} = \sum_{\mathbf{k}=1}^{kun} \left[\mathbb{C}^{\text{VOC}/AB}(\mathbf{k}) \left\{ \sum_{\eta=1}^{n_{\text{bas}}(A)+n_{\text{bas}}(B)} \phi_{\eta}^{\text{VOC}}(\mathbf{k}) \right\} \right] \quad (3.3)$$

Hierbei sind $\mathbb{C}^{\text{VOC}/A}(\mathbf{k})$, $\mathbb{C}^{\text{VOC}/B}(\mathbf{k})$ und $\mathbb{C}^{\text{VOC}/AB}(\mathbf{k})$ jene Koeffizientenmatrizen, welche die Matrixelemente $c_{i\mu,A}(\mathbf{k})$, $c_{i\mu,B}(\mathbf{k})$ und $c_{i\mu,AB}(\mathbf{k})$ beinhalten, die wiederum den Anteil der μ -ten Basisfunktion $\phi_{\mu}^{\text{VOC}}(\mathbf{k})$ am i -ten Kristallorbital $\chi_{i,A}(\mathbf{k})$, $\chi_{i,B}(\mathbf{k})$ und $\chi_{i,AB}(\mathbf{k})$ für den jeweiligen \mathbf{k} -Punkt beschreiben. Wobei kun Punkte im reziproken Raum beschrieben sind, welche nicht in andere ebenfalls vorhandene \mathbf{k} -Punkte durch Symmetrieoperationen überführt werden können.

ⁱDie Erzeugung der *valence orthogonal on core* (VOC) Basis $\{\phi^{\text{VOC}}(\mathbf{k})\}$, welche im Zusammenhang der *frozen-core*-Näherung essentiell ist, wird im Abschnitt B.2 näher erläutert.

Nicht-Orthogonalisierte Fragmentbasis - $\mathbb{C}^{\text{VOC/FOC}}$ und Elektrostatischer Term - ΔE_{elstat} Zu Beginn der pEDA-Rechnung werden die Koeffizientenmatrizen der beiden Fragmente für kun Punkte im reziproken Raum eingelesen und in kun Koeffizientenmatrizen $\mathbb{C}^{\text{VOC/FOC}}(\mathbf{k})$ gespeichert. (siehe Abb. 3.1) Dabei muss beachtet werden, dass die Reihenfolge der Basisfunktionen der Fragmentrechnungen mit der Reihenfolge in der pEDA-Rechnung übereinstimmen muss. Die resultierenden Matrizen transformieren die Basis $\{\phi_{\mu}^{\text{VOC}}\}$ zu den Fragmentorbitalen-Basis $\{\chi_{i,A}, \chi_{i,B}\}$, welche im folgenden als *fragment orbitals orthogonal on core* (FOC) Basis bezeichnet wird. Weiterhin werden die Besetzungszahlen für kun Punkte im reziproken Raum der nicht-orthogonalisierten Fragmentorbitale in die Vektoren $Occ(i, \mathbf{k})$ hinterlegt, welche $(nbas(A) + nbas(B)) \times kun$ Elemente enthalten, wobei $nbas(A) + nbas(B)$ die Summe der Basisfunktionsanzahlen der Fragmente A und B ist.

| $\mathbb{C}^{\text{VOC/FOC}}(\mathbf{k})$ | $nbas(A)$ | $nbas(B)$ | | $Occ(i, \mathbf{k})$ |
|---|---|---|------------|----------------------|
| $\chi_{i,A}(\mathbf{k})$ | $\mathbb{C}^{\text{VOC/A}}(\mathbf{k})$ | 0 | $nocc(A)$ | >0 |
| $\chi_{i,B}(\mathbf{k})$ | 0 | $\mathbb{C}^{\text{VOC/B}}(\mathbf{k})$ | $nocc(B)$ | >0 |
| | | | $nvirt(A)$ | 0 |
| | | | $nvirt(B)$ | 0 |

Abbildung 3.1.: Schematische Darstellung der Koeffizientenmatrix $\mathbb{C}^{\text{VOC/FOC}}(\mathbf{k})$ und des Vektors $Occ(i, \mathbf{k})$ der Besetzungszahlen, welche die nicht-orthogonalisierten Fragmentorbitale $\{\chi_{i,A}(\mathbf{k})\}$ und $\{\chi_{i,B}(\mathbf{k})\}$ in der Repräsentation der VOC-Basis definieren.

Ausgehend von diesen Informationen können die Elektronendichteanteile der einzelnen \mathbf{k} -Punkte der beiden Fragmente $\rho_A(\mathbf{k})$ und $\rho_B(\mathbf{k})$ berechnet werden.

$$\begin{aligned}
 \rho_A(r, \mathbf{k}) &= \sum_{i=1}^{nbas(A)} Occ(i, \mathbf{k}) (\chi_{i,A}(r, \mathbf{k}))^* \chi_{i,A}(r, \mathbf{k}) \\
 &= \sum_{i=1}^{nbas(A)} Occ(i, \mathbf{k}) \sum_{\mu, \nu=1}^{nbas(A)} \left(c_{i, \mu}^{\text{VOC/FOC}}(\mathbf{k}) \right)^* c_{i, \nu}^{\text{VOC/FOC}}(\mathbf{k}) \left(\phi_{\mu}^{\text{VOC}}(r, \mathbf{k}) \right)^* \phi_{\nu}^{\text{VOC}}(r, \mathbf{k}) \quad (3.4)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \rho_B(r, \mathbf{k}) &= \sum_{i=nbas(A)+1}^{nbas(B)} Occ(i, \mathbf{k}) (\chi_{i,B}(r, \mathbf{k}))^* \chi_{i,B}(r, \mathbf{k}) \\
 &= \sum_{i=nbas(A)+1}^{nbas(B)} Occ(i, \mathbf{k}) \sum_{\mu, \nu=nbas(A)+1}^{nbas(B)} \left(c_{i, \mu}^{\text{VOC/FOC}}(\mathbf{k}) \right)^* c_{i, \nu}^{\text{VOC/FOC}}(\mathbf{k}) \left(\phi_{\mu}^{\text{VOC}}(r, \mathbf{k}) \right)^* \phi_{\nu}^{\text{VOC}}(r, \mathbf{k}) \quad (3.5)
 \end{aligned}$$

Die Kristallelektronendichten der beiden Fragmente ist die gewichtete Summe der

I. Erweiterung des EDA Schemas zur Analyse periodischer Systeme

Elektronendichteanteile der einzelnen \mathbf{k} -Punkte. Da in dem verwendeten Programmpaket der Gewichtungsfaktor für die einzelnen Punkte im reziproken Raum mit den Besetzungszahlen der Fragmentorbitale im Vektor $Occ(i, \mathbf{k})$ enthalten ist, entfällt der Gewichtungsfaktor in der folgenden Gleichung.

$$\rho_A(r) = \sum_{\mathbf{k}}^{kun} \rho_A(r, \mathbf{k}) \text{ und } \rho_B(r) = \sum_{\mathbf{k}}^{kun} \rho_B(r, \mathbf{k}) \quad (3.6)$$

Diese Elektronendichten werden nun zur Berechnung der quasi-klassischen, elektrostatischen Wechselwirkung ΔE_{elstat} genutzt, welche die Coulomb-Abstoßung der Kerne zwischen den Fragmenten, die Coulomb-Abstoßung der Elektronen zwischen den Fragmenten und die Coulomb-Anziehung der Elektronen des einen Fragmentes durch die Kerne des anderen Fragments beschreibt. Dabei kann die Differenz der Beiträge der Coulomb-Wechselwirkungen der separierten und der überlagerten Fragmente mit dem Ausdruck 2.55 gleichgesetzt werden.

$$\Delta E_{elstat} = V_{Coul}[\rho_A + \rho_B] - V_{Coul}[\rho_A] - V_{Coul}[\rho_B] \quad (3.7)$$

Ausgehend von $\mathbb{C}^{VOC/FOC}(\mathbf{k})$, welche die nicht-orthogonalisierte Fragmentorbital-Basis $\{\chi_{i,A}(\mathbf{k}), \chi_{i,B}(\mathbf{k})\}$ beschreibt, wird durch einen dreigeteilten Orthogonalisierungsalgorithmus die orthogonale Fragmentorbital-Basis $\{\lambda(\mathbf{k})\}$ beschrieben. Dazu werden bei den in Abbildung 3.1 dargestellten Matrizen die Reihen so sortiert, dass zuerst die besetzten Fragmentorbitale $\chi_A(occ, \mathbf{k})$, $\chi_B(occ, \mathbf{k})$ und dann die unbesetzten Fragmentorbitale $\chi_A(virt, \mathbf{k})$ und $\chi_B(virt, \mathbf{k})$ aufgeführt sind.

| $\mathbb{C}^{VOC/FOC}(\mathbf{k})$ | nbas(A) | nbas(B) | | Occ(k) |
|------------------------------------|------------------------------------|------------------------------------|----------|--------|
| $\chi_{i,A}(occ, \mathbf{k})$ | $\mathbb{C}_o^{VOC/A}(\mathbf{k})$ | 0 | nocc(A) | >0 |
| $\chi_{i,B}(occ, \mathbf{k})$ | 0 | $\mathbb{C}_o^{VOC/B}(\mathbf{k})$ | nocc(B) | >0 |
| $\chi_{i,A}(virt, \mathbf{k})$ | $\mathbb{C}_v^{VOC/A}(\mathbf{k})$ | 0 | nvirt(A) | 0 |
| $\chi_{i,B}(virt, \mathbf{k})$ | 0 | $\mathbb{C}_v^{VOC/B}(\mathbf{k})$ | nvirt(B) | 0 |

Abbildung 3.2.: Schematische Darstellung der Koeffizientenmatrix $\mathbb{C}^{VOC/FOC}(\mathbf{k})$ und des Vektors $Occ(i, \mathbf{k})$ der Besetzungszahlen mit gruppierten besetzten und unbesetzten Bereichen, welche die nicht-orthogonalisierten Fragmentorbitale $\{\chi_{i,A}(\mathbf{k})\}$ und $\{\chi_{i,B}(\mathbf{k})\}$ in der Repräsentation der VOC-Basis definieren.

In Abbildung 3.2 wurden die Koeffizientenmatrizen $\mathbb{C}^{VOC/A}(\mathbf{k})$ und $\mathbb{C}^{VOC/B}(\mathbf{k})$ in die An-

teile der besetzten Fragmentorbitale, $\mathbb{C}_o^{VOC/A}(\mathbf{k})$ und $\mathbb{C}_o^{VOC/B}(\mathbf{k})$, und der unbesetzten Fragmentorbitale, $\mathbb{C}_v^{VOC/A}(\mathbf{k})$ und $\mathbb{C}_v^{VOC/B}(\mathbf{k})$ unterteilt. Ebenso soll auch $\mathbb{C}^{VOC/FOC}(\mathbf{k})$ in die Submatrizen $\mathbb{C}_o^{VOC/FOC}(\mathbf{k})$ und $\mathbb{C}_v^{VOC/FOC}(\mathbf{k})$ aufgespalten werden.

Für das Orthogonalisierungsverfahren werden weiterhin die *kun* Überlappmatrizen, $\mathbb{S}^{VOC/VOC}(\mathbf{k})$ in der VOC-Basis-Repräsentation benötigt, welche dann in die FOC-Basis transformiert werden müssen.

$$\mathbb{S}^{FOC/FOC}(\mathbf{k}) = \left(\mathbb{C}^{VOC/FOC}(\mathbf{k}) \right)^\dagger \mathbb{S}^{VOC/VOC}(\mathbf{k}) \mathbb{C}^{VOC/FOC}(\mathbf{k}) \quad (3.8)$$

Die Matrizen $\mathbb{S}^{FOC/FOC}(\mathbf{k})$ werden, wie in Abbildung 3.3 gezeigt, in Submatrizen zerlegt, welche die Überlappung zwischen besetzten ($\mathbb{S}_{o/o}^{FOC/FOC}(\mathbf{k})$), unbesetzten ($\mathbb{S}_{v/v}^{FOC/FOC}(\mathbf{k})$) und besetzten-unbesetzten ($\mathbb{S}_{o/v}^{FOC/FOC}(\mathbf{k})$) Fragmentorbitalen beschreiben.

| $\mathbb{S}^{FOC/FOC}(\mathbf{k})$ | $\chi_{i,A}(occ, \mathbf{k})$ $\chi_{i,B}(occ, \mathbf{k})$ | $\chi_{i,A}(virt, \mathbf{k})$ $\chi_{i,B}(virt, \mathbf{k})$ |
|--|---|---|
| $\chi_{i,A}(occ, \mathbf{k})$ $\chi_{i,B}(occ, \mathbf{k})$ | $\mathbb{S}_{o/o}^{FOC/FOC}(\mathbf{k})$ | $\mathbb{S}_{o/v}^{FOC/FOC}(\mathbf{k})$ |
| $\chi_{i,A}(virt, \mathbf{k})$ $\chi_{i,B}(virt, \mathbf{k})$ | $\mathbb{S}_{v/o}^{FOC/FOC}(\mathbf{k})$ | $\mathbb{S}_{v/v}^{FOC/FOC}(\mathbf{k})$ |

Abbildung 3.3.: Schematische Darstellung der Überlappmatrix $\mathbb{S}^{FOC/FOC}(\mathbf{k})$ und deren Submatrizen $\mathbb{S}_{o/o}^{FOC/FOC}(\mathbf{k})$, $\mathbb{S}_{v/v}^{FOC/FOC}(\mathbf{k})$ und $\mathbb{S}_{o/v}^{FOC/FOC}(\mathbf{k})$.

1. Löwdin-Orthogonalisierung - $\mathbb{C}^{VOC/FOC1}$ Im ersten Schritt werden die besetzten Fragmentorbitale zueinander mit Hilfe der Löwdin-Methode orthogonalisiert. Dazu werden $\mathbb{C}_o^{VOC/FOC}(\mathbf{k})$ und $\mathbb{S}_{o/o}^{FOC/FOC}(\mathbf{k})$ benötigt. Nun wird jene Koeffizientenmatrix $\mathbb{C}_o^{VOC/FOC1}(\mathbf{k})$ gesucht, welche folgende Bedingung erfüllt:

$$\left(\mathbb{C}_o^{VOC/FOC1}(\mathbf{k}) \right)^\dagger \mathbb{S}_{o/o}^{FOC/FOC}(\mathbf{k}) \mathbb{C}_o^{VOC/FOC1}(\mathbf{k}) = \mathbb{1} \quad (3.9)$$

Die gesuchte Koeffizientenmatrix $\mathbb{C}_o^{VOC/FOC1}(\mathbf{k})$ für die Beschreibung der besetzten, orthogonalisierten Fragmentorbitale lässt sich dabei wie folgt berechnen:

$$\mathbb{C}_o^{VOC/FOC1}(\mathbf{k}) = \left(\mathbb{S}_{o/o}^{FOC/FOC}(\mathbf{k}) \right)^{-1/2} \mathbb{C}_o^{VOC/FOC}(\mathbf{k}) \quad (3.10)$$

I. Erweiterung des EDA Schemas zur Analyse periodischer Systeme

| | | | | | |
|--------------------------------------|---|--|-------------------------------------|---------------------------------------|------------------------------------|
| $\mathbb{S}^{FOC1/FOC1}(\mathbf{k})$ | $\chi_i^{FOC1}(occ, \mathbf{k})$ | $\chi_{i,A}(virt, \mathbf{k})\chi_{i,B}(virt, \mathbf{k})$ | $\mathbb{C}^{VOC/FOC1}(\mathbf{k})$ | $nbas(A)$ | $nbas(B)$ |
| $\chi_i^{FOC1}(occ, \mathbf{k})$ | $\mathbb{1}$ | $\mathbb{S}_{o/v}^{FOC1/FOC}(\mathbf{k})$ | $\chi_i^{FOC1}(occ, \mathbf{k})$ | $\mathbb{C}_o^{VOC/FOC1}(\mathbf{k})$ | |
| $\chi_{i,A}(virt, \mathbf{k})$ | $\mathbb{S}_{o/o}^{FOC/FOC1}(\mathbf{k})$ | $\mathbb{S}_{v/v}^{FOC/FOC}(\mathbf{k})$ | $\chi_{i,A}(virt, \mathbf{k})$ | $\mathbb{C}_v^{VOC/B}(\mathbf{k})$ | 0 |
| $\chi_{i,B}(virt, \mathbf{k})$ | | | $\chi_{i,B}(virt, \mathbf{k})$ | 0 | $\mathbb{C}_v^{VOC/B}(\mathbf{k})$ |

Abbildung 3.4.: Schematische Darstellung der Überlappungsmatrix $\mathbb{S}^{FOC1/FOC1}(\mathbf{k})$ und deren Submatrizen $\mathbb{S}_{o/o}^{FOC1/FOC1}(\mathbf{k})$, $\mathbb{S}_{v/v}^{FOC/FOC}(\mathbf{k})$ und $\mathbb{S}_{o/v}^{FOC1/FOC}(\mathbf{k})$.

Die gesamte Koeffizientenmatrix $\mathbb{C}^{VOC/FOC1}(\mathbf{k})$ und die damit verbundene Überlappmatrix $\mathbb{S}^{FOC1/FOC1}(\mathbf{k})$, welche entsprechend Gleichung 3.8 berechnet wurde, sind in Abbildung 3.4 schematisch dargestellt.

2. Gram-Schmidt-Orthogonalisierung - $\mathbb{C}^{VOC/FOC2}$ Im nächsten Schritt werden die unbesetzten Fragmentorbitale bezüglich der orthogonalisierten, besetzten Fragmentorbitale mit Hilfe des Gram-Schmidt-Verfahrens orthogonalisiert. Dabei wird jener Raum $\mathbb{C}^{corr}(\mathbf{k})$, welcher durch die unbesetzten Orbitale aufgespannt wird, gesucht, der mit den besetzten, orthogonalisierten Fragmentorbitalen überlappt. Dieser berechnet sich wie folgt:

$$\mathbb{C}^{corr}(\mathbf{k}) = \mathbb{C}_o^{VOC/FOC1}(\mathbf{k})\mathbb{C}^{GS}(\mathbf{k}) \quad (3.11)$$

$$\text{mit } \mathbb{C}^{GS}(\mathbf{k}) = -\left(\mathbb{S}_{o/o}^{FOC1/FOC1}(\mathbf{k})\right)^{-1} \mathbb{S}_{o/v}^{FOC1/FOC1}(\mathbf{k}) \quad (3.12)$$

Jener Überlappungsbereich wird nun von der Koeffizientenmatrix $\mathbb{C}_v^{VOC/FOC}(\mathbf{k})$ abgezogen, um jene unbesetzte Fragmentorbitale konstruieren zu können, welche nicht mehr mit den besetzten, orthogonalisierten Fragmentorbitalen überlappen.

$$\mathbb{C}_v^{VOC/FOC2}(\mathbf{k}) = \mathbb{C}_v^{VOC/FOC}(\mathbf{k}) - \mathbb{C}^{corr}(\mathbf{k}) \quad (3.13)$$

Die neu erhaltene Koeffizientenmatrix und die dazugehörige Überlappmatrix sind in Abbildung 3.5 schematisch dargestellt.

3. Löwdin-Orthogonalisierung - $\mathbb{C}^{VOC/FOC3}$ Im letzten Schritt des Orthogonalisierungsverfahrens werden die unbesetzten Fragmentorbitale zu sich selbst orthogonalisiert. Dies wird entsprechend des Löwdin-Verfahrens erreicht.

$$\mathbb{C}_v^{VOC/FOC3}(\mathbf{k}) = \left(\mathbb{S}_{v/v}^{FOC2/FOC2}(\mathbf{k})\right)^{-1/2} \mathbb{C}_v^{VOC/FOC2}(\mathbf{k}) \quad (3.14)$$

| $\mathbb{S}^{FOC2/FOC2}(\mathbf{k})$ | $\chi_i^{FOC1}(occ, \mathbf{k})$ | $\chi_i^{FOC2}(virt, \mathbf{k})$ | $\mathbb{C}^{VOC/FOC2}(\mathbf{k})$ | $nbas(A)$ | $nbas(B)$ |
|--------------------------------------|----------------------------------|--|-------------------------------------|---------------------------------------|-----------|
| $\chi_i^{FOC1}(occ, \mathbf{k})$ | $\mathbb{1}$ | 0 | $\chi_i^{FOC1}(occ, \mathbf{k})$ | $\mathbb{C}_o^{VOC/FOC1}(\mathbf{k})$ | |
| $\chi_i^{FOC2}(virt, \mathbf{k})$ | 0 | $\mathbb{S}_{v/v}^{FOC2/FOC2}(\mathbf{k})$ | $\chi_i^{FOC2}(virt, \mathbf{k})$ | $\mathbb{C}_v^{VOC/FOC2}(\mathbf{k})$ | |

Abbildung 3.5.: Schematische Darstellung der Überlappungsmatrix $\mathbb{S}^{FOC2/FOC2}(\mathbf{k})$, deren Submatrizen und der Koeffizientenmatrix $\mathbb{C}^{VOC/FOC2}(\mathbf{k})$.

| $\mathbb{S}^{FOC3/FOC3}(\mathbf{k})$ | $\chi_i^{FOC1}(occ, \mathbf{k})$ | $\chi_i^{FOC3}(virt, \mathbf{k})$ | $\mathbb{C}^{VOC/FOC3}(\mathbf{k})$ | $nbas(A)$ | $nbas(B)$ |
|--------------------------------------|----------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------------|---------------------------------------|-----------|
| $\chi_i^{FOC1}(occ, \mathbf{k})$ | $\mathbb{1}$ | 0 | $\chi_i^{FOC1}(occ, \mathbf{k})$ | $\mathbb{C}_o^{VOC/FOC1}(\mathbf{k})$ | |
| $\chi_i^{FOC3}(virt, \mathbf{k})$ | 0 | $\mathbb{1}$ | $\chi_i^{FOC3}(virt, \mathbf{k})$ | $\mathbb{C}_v^{VOC/FOC3}(\mathbf{k})$ | |

Abbildung 3.6.: Schematische Darstellung der Überlappmatrix $\mathbb{S}^{FOC3/FOC3}(\mathbf{k})$, deren Submatrizen und der Koeffizientenmatrix $\mathbb{C}^{VOC/FOC3}(\mathbf{k})$.

An dieser Stelle kann getestet werden, ob das Orthogonalisierungsverfahren erfolgreich war. Denn für den Fall, dass $\mathbb{C}^{VOC/FOC3}(\mathbf{k})$ eine orthogonale Basis beschreibt, gilt folgender Ausdruck:

$$\left(\mathbb{C}^{VOC/FOC3}(\mathbf{k})\right)^\dagger \mathbb{S}^{VOC/VOC}(\mathbf{k}) \mathbb{C}^{VOC/FOC3}(\mathbf{k}) = \mathbb{S}^{FOC3/FOC3}(\mathbf{k}) = \mathbb{1} \quad (3.15)$$

Wenn Gleichung 3.15 gilt, dann transformiert $\mathbb{C}^{VOC/FOC3}(\mathbf{k})$ die VOC-Basis zu den orthogonalisierten Fragmentorbitalen $\{\lambda(\mathbf{k})\}$, welche wiederum die intermediäre Wellenfunktion $\Psi^0(\mathbf{k})$ konstruieren.

Pauli-Repulsionsterm - ΔE_{Pauli} Der Pauli-Repulsionsterm wird entsprechend dem folgenden Zusammenhang berechnet:

$$\Delta E^0 = \Delta E_{Pauli} + \Delta E_{elstat} \quad (3.16)$$

Hier ist die Lösung für ΔE_{elstat} bereits in Gleichung 3.7 vorgestellt worden. Also muss noch ein Ausdruck für ΔE^0 erarbeitet werden. Dazu sei zuerst auf den Ausdruck für die Gesamtenergie in Gleichung 2.15 im Theorieteil verwiesen, welcher lediglich die Summe aus der kinetischen Energie der Elektronen, der Coulomb-Energie der Elektronen und der

I. Erweiterung des EDA Schemas zur Analyse periodischer Systeme

Kerne und der Austausch-Korrelationsenergie des Systems darstellt. Da ΔE^0 die Differenz zwischen der Summe der beiden Fragmentenergien und der Energie der intermediären, orthogonalisierten Wellenfunktion darstellt, kann folgender Ausdruck erhalten werden:

$$\Delta E^0 = E[\rho^0] - (E[\rho_A] + E[\rho_B]) \quad (3.17)$$

$$\begin{aligned} \Delta E^0 &= T[\rho^0] - (T[\rho_A] + T[\rho_B]) + V_{Coul}[\rho^0] - (V_{Coul}[\rho_A] + V_{Coul}[\rho_B]) \\ &\quad + V_{XC}[\rho^0] - (V_{XC}[\rho_A] + V_{XC}[\rho_B]) \\ \Delta E^0 &= \Delta T^0 + \Delta V_{Coul}^0 + \Delta V_{XC}^0 \end{aligned} \quad (3.18)$$

Die dabei verwendete Elektronendichte ρ^0 berechnet sich wie folgt:

$$\begin{aligned} \rho^0(r, \mathbf{k}) &= \sum_i^{nbas} Occ(i, \mathbf{k}) (\lambda_i(r, \mathbf{k}))^* \lambda_i(r, \mathbf{k}), \text{ mit } nbas = nbas(A) + nbas(B) \\ &= \sum_i^{nbas} Occ(i, \mathbf{k}) \sum_{\mu, \nu}^{nbas} \left(c_{i, \mu}^{VOC/FOC3}(\mathbf{k}) \right)^* c_{i, \nu}^{VOC/FOC3}(\mathbf{k}) \left(\phi_{\mu}^{VOC}(r, \mathbf{k}) \right)^* \phi_{\nu}^{VOC}(r, \mathbf{k}) \end{aligned} \quad (3.19)$$

$$\rho^0(r) = \sum_{\mathbf{k}}^{kun} \rho^0(r, \mathbf{k}) \quad (3.20)$$

Der Ausdruck für die Änderung der Coulomb-Energie ΔV_{Coul}^0 beschreibt dabei die Wechselwirkung der nicht-orthogonalisierten, überlappenden Elektronendichten zwischen beiden Fragmenten und die Änderung der Wechselwirkung, welche aus dem Orthogonalisierungsverfahren hervorgeht. Dieser wird im folgenden als $\Delta V_{Coul, P}$ bezeichnet. Um ausschließlich Terme zu beschreiben, welche die Änderung der Energie aufgrund des Pauli-Ausschluss-Prinzips beschreibt, muss der Ausdruck 3.16 entsprechend vom Term ΔE_{elstat} bereinigt werden.

$$\Delta E^0 = \Delta T^0 + \Delta V_{XC}^0 + (\Delta V_{Coul, P} + \Delta E_{elstat}) = \Delta E_{Pauli} + \Delta E_{elstat} \quad (3.21)$$

Dabei berechnet sich $\Delta V_{Coul, P}$ über folgende Differenz:

$$\Delta V_{Coul, P} = V_{Coul}[\rho^0] - V_{Coul}[\rho_A + \rho_B] \quad (3.22)$$

In Gleichung 3.22 berechnet der zweite Term die Coulomb-Wechselwirkung für die nicht-orthogonalisierten, überlappenden Fragmentelektronendichtenⁱⁱ

Der Orbitalrelaxationsterm - ΔE_{orb} Der Orbitalrelaxationsterm kann als Energiedifferenz zwischen den beiden Zuständen berechnet werden, welche durch die Elektronendichten ρ^0

ⁱⁱSiehe Gl. 3.4 bis Gl. 3.6 zur Berechnung der überlappenden Fragmentelektronendichten.

und ρ_{AB} beschrieben werden. Die Kristallorbitale $\chi_{AB}(\mathbf{k})$, welche ρ_{AB} konstruieren, werden durch die bereits erwähnte Koeffizientenmatrix $\mathbb{C}^{VOC/AB}(\mathbf{k})$ aus der VOC-Basis konstruiert. Entsprechend folgender Gleichung kann die Elektronendichte berechnet werden.

$$\rho_{AB}(r, \mathbf{k}) = \sum_i^{nbas} Occ(i, \mathbf{k}) (\chi_{i,AB}(r, \mathbf{k}))^* \chi_{i,AB}(r, \mathbf{k}) \quad (3.23)$$

$$\rho_{AB}(r) = \sum_{\mathbf{k}}^{kun} \rho_{AB}(r, \mathbf{k}) \quad (3.24)$$

Die Berechnung von ΔE_{orb} wird anhand folgender Gleichung durchgeführt:

$$\Delta E_{orb} = E[\rho_{AB}] - E[\rho^0] \quad (3.25)$$

$$= \Delta T_{orb} + \Delta V_{Coul,orb} + \Delta V_{XC,orb} \quad (3.26)$$

Die Untergliederung in die Änderung der kinetischen, Coulomb- bzw. Austausch-Korrelations-Energieänderung ist also möglich. Da jenen Termen in der Vergangenheit und der Gegenwart der EDA für Moleküle keine Beachtung geschenkt wird, sind die drei Energien nicht weiter aufgeschlüsselt.

Der Dispersionsbeitrag - ΔE_{disp} Wird entsprechend der in Abschnitt 2.1.3 vorgestellten Methode von *Grimme* eine Näherung der Dispersionsenergie berechnet, dann setzt sich die Gesamtenergie als folgende Summe zusammen.

$$E[\rho] = T[\rho] + V[\rho] + E_{disp}^{DFT-D} \quad (3.27)$$

Der genäherte, additive Beitrag der London-Dispersion zur Gesamtenergie eines System ist lediglich abhängig von den Atomkoordinaten und nicht von der Elektronendichte. Somit hat die Einbeziehung dieser Näherung keinen Einfluss auf die Berechnung der restlichen Terme der pEDA,^[67] wodurch die Formulierung eines unabhängigen Dispersionsenergiebeitrags ΔE_{disp} zur Wechselwirkungsenergie trivial ist. Zur Berechnung dieser Energiedifferenz sind lediglich die Dispersionsenergiebeiträge der Fragmente und des relaxierten Systems notwendig.

$$\Delta E_{disp} = E_{disp,AB}^{DFT-D} - (E_{disp,A}^{DFT-D} + E_{disp,B}^{DFT-D}) \quad (3.28)$$

Der so erhaltene Ausdruck für die Dispersionswechselwirkung fordert, verglichen mit den anderen Termen der pEDA, keinen großen Rechenaufwand, da weder die Orbitale noch die Elektronendichte oder deren Ableitungen zur Berechnung notwendig sind. Bei der Diskussion dieses Energiebeitrags sei zumindest darauf zu achten, dass es sich um eine Nä-

herung handelt, welche abhängig von der Wahl des Austausch-Korrelationsfunktionals ist. Dabei sei auf den Skalierungsfaktor verwiesen, welcher den Betrag der Dispersionsenergie beeinflusst und Werte zwischen Null und Eins annimmt. Die Auswirkung dieses Faktors kann an folgendem Beispiel verdeutlicht werden. Betragen die exakten Werte der Dispersionsenergie der separierten Fragmente A und B $-1000 \text{ kJ mol}^{-1}$ und der Verbindung A-B $-1100 \text{ kJ mol}^{-1}$, dann entspricht $\Delta E_{disp} = -100 \text{ kJ mol}^{-1}$. Werden nun die Einzelbeiträge mit dem Skalierungsfaktor $s=1$ multipliziert, ändert sich der Energieterm nicht. Ist der Faktor jedoch ungleich Eins, dann ändert sich der Beitrag ΔE_{disp} . Wird also ein Funktional genutzt, welches einen Skalierungsfaktor ungleich Eins hat, sollte der Einfluss auf den Dispersions-term beachtet werden.

Spin-unbeschränkte Fragmente Die Implementation der pEDA erlaubt die Verwendung von Spin-unbeschränkten Fragmentwellenfunktionen zur Konstruktion der intermediären Wellenfunktion. Somit ist es im Vergleich zur EDA nicht mehr notwendig, eine Spin-beschränkte Fragmentwellenfunktion bezüglich eines Spin-Zustandes zu polarisieren. Die Definition eines expliziten Spin-Zustandes ist allerdings nur für die Beschreibung des reziproken Raums ausschließlich mit dem Γ -Punkt möglich.

Flussdiagramme der wichtigsten Module Zur Verdeutlichung in welcher Reihenfolge und in welchen Modulen die oben genannten Größen berechnet werden, sollen hier die Flußdiagramme der wichtigsten Module dargestellt werden.

Zuerst soll gezeigt werden, an welchen Stellen des Hauptprogramms ADF-BAND die Module für die Konstruktion der orthogonalen und nicht-orthogonalen Fragmentbasis aufgerufen werden. Dies geschieht innerhalb der SCF-Module, welche für die Optimierung der elektronischen Struktur zuständig sind und sich größtenteils in der Datei `$ADFHOMEBAND/scf/scf.f90` befinden.ⁱⁱⁱ Dabei wird über eine logische Variable ermittelt, ob während des ersten Zyklus die Fragmentbasis und die notwendigen Zwischenergebnisse der pEDA Methode ermittelt werden sollen. (Siehe Abbildung 3.7)

Die Ermittlung der orthogonalen und nicht-orthogonalen Fragmentbasis geschieht im Modul `fragdrive.f90`, welches wiederum die Module `frageif.f90` und `frageig.f90` aufruft. Dabei werden die Matrizen $\mathbb{C}^{V/A}$ und $\mathbb{C}^{V/B}$ durch das `frageif`-Modul ermittelt und weitergeleitet an das `frageig`-Modul, welches wiederum über die Aufrufe von `fragfoc`, `fragfoc1`, `fragfoc2` und `fragfoc3` den Orthogonalisierungsalgorithmus durchführt. Das Schema in Abbildung 3.8 durchläuft die 5 angezeigten Schritte dabei für jeden k-Punkt und Spin separat.

Das `fragpeda`-Modul ruft diverse andere Module auf, welche die Berechnung der Elektronendichten $\rho_A + \rho_B$ und ρ^0 , die Ermittlung der dazugehörigen Fitting-Koeffizienten und

ⁱⁱⁱ Alle Verweise auf Dateien des Quellcodes entsprechen dem Stand des Programms im Jahr 2014/2015.

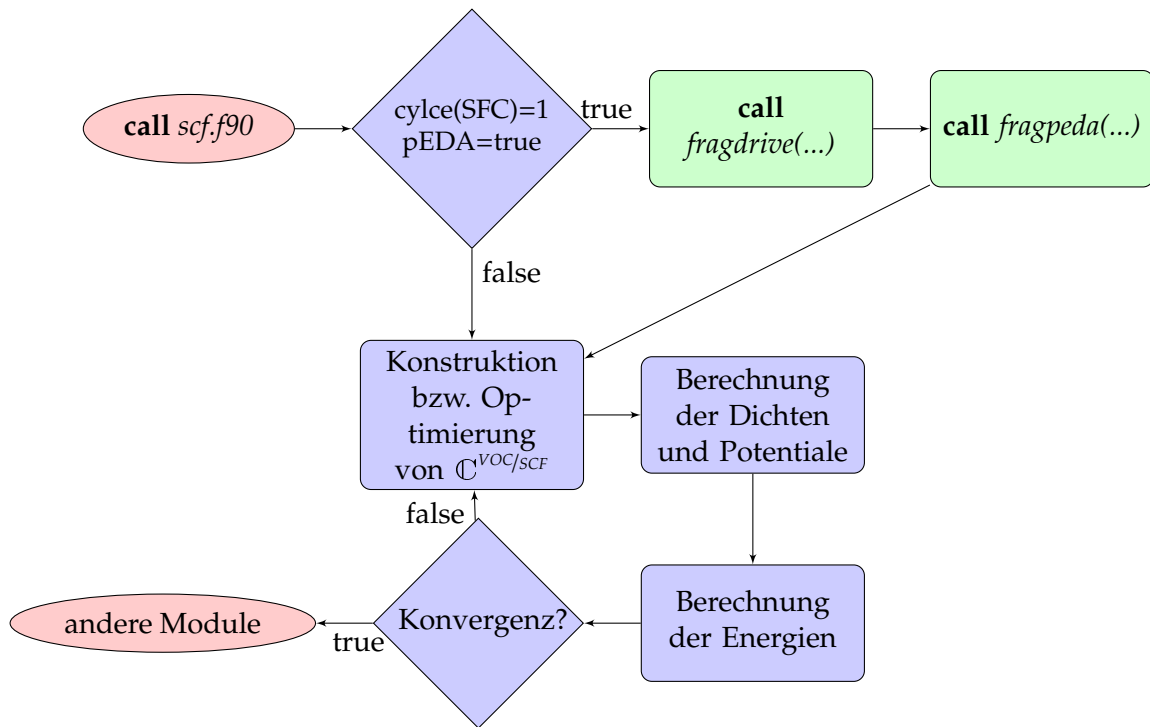


Abbildung 3.7.: Flussdiagramm des Moduls scf.f90 während einer pEDA Rechnung.

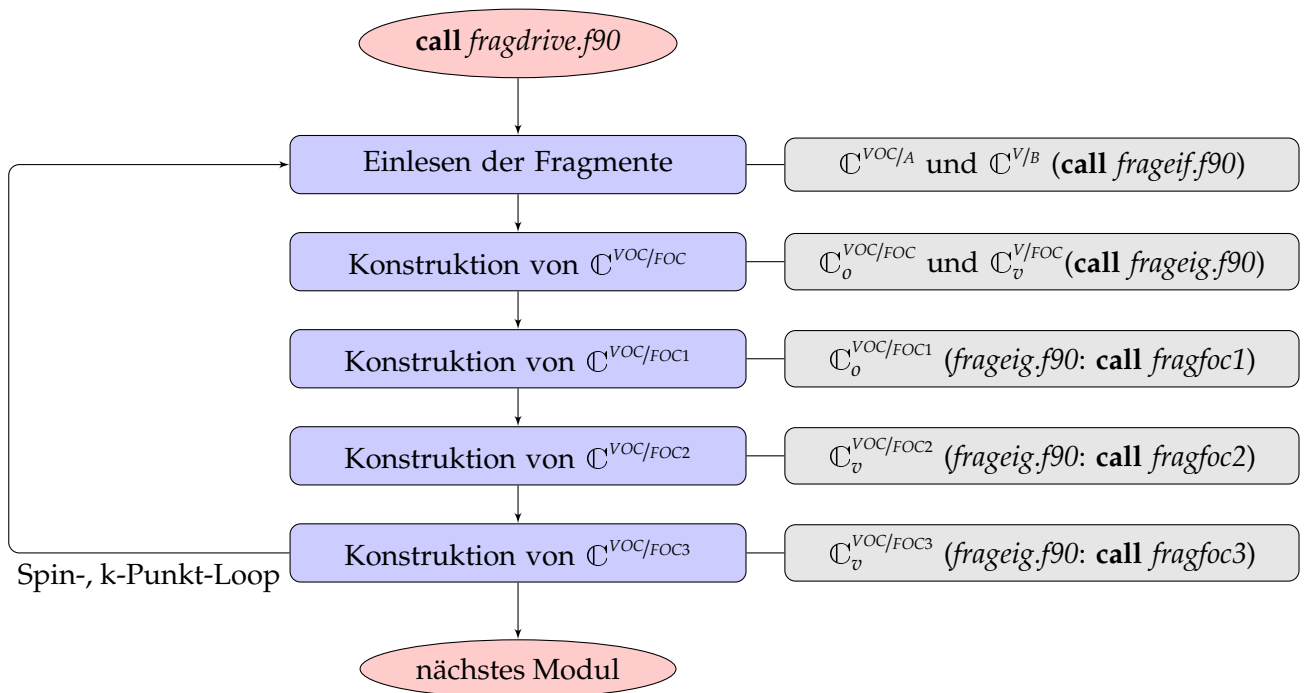


Abbildung 3.8.: Flussdiagramm des Moduls fragdrive.f90 von Philipsen und Baerends^[69], welches für Spin-unbeschränkte Systeme erweitert wurde. (blaue Box: Aufgabe; graue Box: Resultat und Module bzw. Aufruf)

I. Erweiterung des EDA Schemas zur Analyse periodischer Systeme

Potentiale durchführen. Auf diesen Ergebnissen basiert wiederum die Berechnung von ΔE_{elstat} , die Beiträge der kinetische Energie der Fragmente und der intermediären Wellenfunktion und die Berechnung der potentiellen Energiebeiträge für Coulomb- und Austausch-Korrelationswechselwirkung.

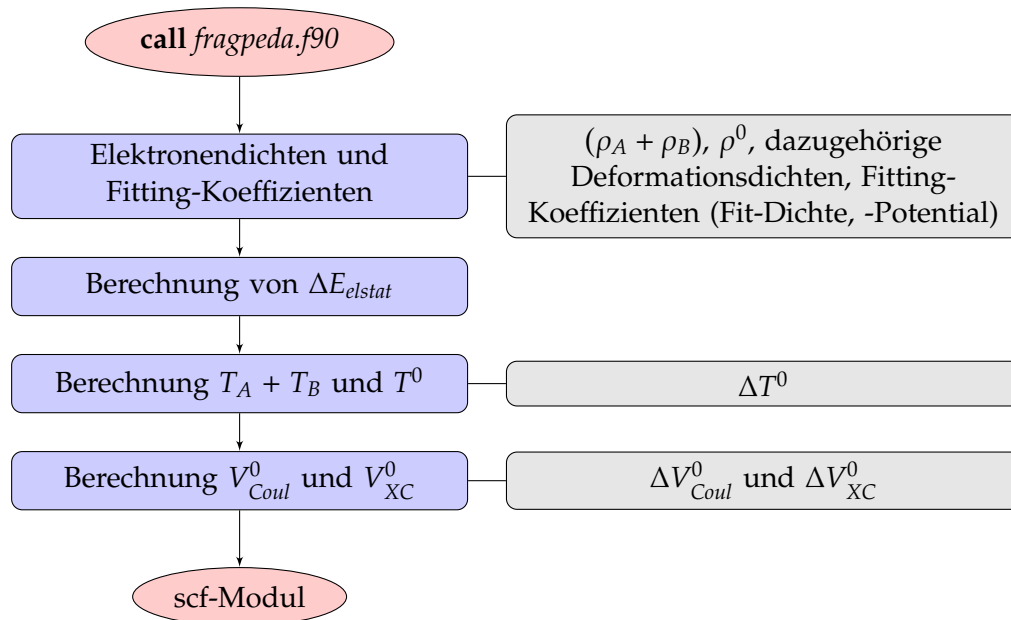


Abbildung 3.9.: Flussdiagramm des Moduls `fragpeda.f90`. (blaue Box: Aufgabe; graue Box: Resultat und Module bzw. Aufruf)

4. Molekulare Testsysteme

Das Ziel dieses Kapitels ist es, die Ergebnisse der pEDA für molekulare Testsysteme bezüglich des Verhaltens bei wechselnden Basissätzen (BS) oder Integrationsgenauigkeiten zu beschreiben. Dabei werden die verfügbaren BS von ADF-BAND (DZ, TZP, TZ2P und QZ4P) untereinander verglichen werden, der Einfluss der Einführung der *frozen core* Näherung (FC) und die Konvergenz der Ergebnisse mit dichter werdendem Integrationsgrid dokumentiert werden. Der letztere Punkt wird durch die Variation des *accuracy*-Parameters (Acc) erreicht, welcher in dieser Studie ganzzahlige Werte von 3 bis 7 annimmt. Aus den resultierenden Ergebnissen wird ein Standardwert für die drei Variablen formuliert, welcher in den folgenden Studien als Ausgangspunkt dient.

Da die pEDA als Erweiterung der EDA des Programm-Paketes ADF auf Rechnungen mit periodischen Randbedingungen verstanden werden kann, werden die Ergebnisse beider Methoden verglichen und Diskrepanzen im Rahmen der unterschiedlichen Methoden bzw. Programme diskutiert werden.

Folgende Verbindungen wurden als molekulare Testsysteme ausgewählt:

- (i) $\text{H}_3\text{B-NH}_3$ (1)
- (ii) Cr(CO)_6 (2)
- (iii) C_2H_6 (3)

Die Grundzustandsstruktur der Verbindungen wurden mit dem Programm-Paket ADF ermittelt, welches auf Dichte-Funktional-Theorie basiert. Dabei wurde das Austausch-Korrelationsfunktional BP86, der Basissatz TZ2P mit der FC-Näherung und der Acc-Parameter 5 verwendet. Die daraus resultierenden Atom-Koordinaten der Moleküle sind im Anhang in der Tabelle C.1 angegeben.ⁱ

Bei der Verwendung der pEDA bzw. der EDA wird für Verbindung 1 die B-N-Donor-Akzeptor-Bindung, für Verbindung 2 die Cr-CO-Donor-Akzeptor-Bindung zwischen Nebengruppenmetall und Hauptgruppenelement und für Verbindung 3 die C-C-Bindung als *shared-electron*-Bindung untersucht. (Abb. 4.1) Bei der Durchführung der pEDA-Rechnungen

ⁱDa in diesem Kapitel Verbindungen diskutiert werden, welche bekannt und gut verstanden sind, soll auf eine detaillierte Diskussion der Struktur und Bindungseigenschaften verzichtet werden.

mit dem Programm ADF-BAND wurde das Austausch-Korrelationsfunktional BP86, die Basissätze DZ, TZP, TZ2P und QZ4P mit und ohne Verwendung der FC-Näherung verwendet. Der Acc-Parameter wurde von 3 bis 7 variiert. Die molekularen Systeme wurden dabei in einer Zelle mit einer Kantenlänge von 50 Å berechnet. Bei der Durchführung der EDA-Rechnungen mit dem Programm ADF wurde das Austausch-Korrelationsfunktional BP86, der Basissatz TZ2P mit Verwendung der FC-Näherung verwendet. Der Acc-Parameter wurde auf 5 gesetzt.

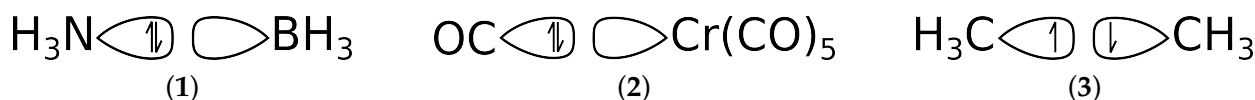


Abbildung 4.1.: Schematische Darstellung der verwendeten Fragmentierung zur Durchführung der pEDA der Verbindungen **1** bis **3**. (Abbildungen der Referenz [92] entnommen)

4.1. Konvergenz der Ergebnisse

Da die Güte der Ergebnisse jeglicher quantenchemischer Rechnung von den verwendeten Näherungen abhängt, ist es notwendig die daraus resultierenden Fehler einschätzen zu können. Dazu kann ein absoluter oder ein relativer Toleranzbereich definiert werden, in welchem sich die Ergebnisse befinden sollten. In dieser Arbeit wurden zwei Konvergenzbereiche eingeführt:

- absolute Konvergenz:
 - „harte“ Konvergenz = $\pm 4 \text{ kJ mol}^{-1}$
 - „moderate“ Konvergenz = $\pm 10 \text{ kJ mol}^{-1}$
- relative Konvergenz:
 - „harte“ Konvergenz = $\pm 1 \%$
 - „moderate“ Konvergenz = $\pm 5 \%$

Ziel dieses Abschnittes ist es jene BS und Acc-Parameter zu finden, welche Ergebnisse erzeugen, die sowohl im relativen als auch absoluten „harten“ Toleranzbereich liegen. Die pEDA-Ergebnisse für die Variationen der BS und der Verwendung der FC-Näherungⁱⁱ sind in der Tabelle 4.1 und für die Variation des Acc-Parametersⁱⁱⁱ in der Tabelle 4.2 aufgelistet. Neben

ⁱⁱDabei wurde der Acc-Parameter auf 5 gesetzt.

ⁱⁱⁱDabei wurde der Basissatz TZ2P mit FC-Näherung verwendet.

den pEDA-Termen werden auch die technischen Terme für die Änderung der kinetischen Energie ΔT^0 und ΔV^0 für den Übergang von den separierten Fragmenten zur intermediären Wellenfunktion angegeben.

Tabelle 4.1.: Konvergenzverhalten der pEDA-Ergebnisse der molekularen Verbindungen **1** bis **3** für verschiedene BS.

| Verbindung | | BS | | | | BS+FC | | | |
|------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|
| | | DZ | TZP | TZ2P | QZ4P | DZ | TZP | TZ2P | QZ4P |
| 1 | ΔE_{int} | -221.0 | -187.2 | -187.1 | -188.5 | -219.6 | -186.6 | -186.6 | -188.1 |
| | ΔE_{Pauli} | 475.6 | 453.0 | 453.5 | 461.3 | 477.4 | 453.8 | 454.7 | 461.5 |
| | ΔE_{elstat} | -444.1 | -326.3 | -323.4 | -322.4 | -444.3 | -327.9 | -325.1 | -323.0 |
| | ΔE_{orb} | -252.5 | -313.9 | -317.2 | -327.4 | -252.6 | -312.5 | -316.2 | -326.6 |
| | ΔT^0 | 1774.9 | 1647.2 | 1646.6 | 1706.8 | 1794.3 | 1655.6 | 1654.3 | 1706.2 |
| | ΔV^0 | -1743.4 | -1520.5 | -1516.5 | -1567.9 | -1761.2 | -1529.6 | -1524.8 | -1567.8 |
| | ν^a | $0.2 \cdot 10^{-2}$ | $0.2 \cdot 10^{-3}$ | $0.1 \cdot 10^{-3}$ | $0.2 \cdot 10^{-6}$ | $0.3 \cdot 10^{-2}$ | $0.2 \cdot 10^{-3}$ | $0.1 \cdot 10^{-3}$ | $0.4 \cdot 10^{-5}$ |
| 2 | ΔE_{int} | -197.6 | -187.8 | -189.1 | -185.4 | -254.8 | -187.7 | -189.1 | -187.0 |
| | ΔE_{Pauli} | 439.8 | 451.9 | 456.0 | 461.9 | 442.9 | 452.0 | 456.4 | 458.9 |
| | ΔE_{elstat} | -326.1 | -327.4 | -331.1 | -323.0 | -344.6 | -327.8 | -331.8 | -323.6 |
| | ΔE_{orb} | -311.3 | -312.3 | -314.1 | -324.3 | -353.0 | -311.9 | -313.7 | -322.3 |
| | ΔT^0 | 2694.3 | 2558.7 | 2579.1 | 2578.4 | 2727.4 | 2561.5 | 2583.3 | 2575.2 |
| | ΔV^0 | -2580.6 | -2434.1 | -2454.2 | -2439.4 | -2629.2 | -2437.3 | -2458.7 | -2439.9 |
| | ν^a | $0.5 \cdot 10^{-3}$ | $0.4 \cdot 10^{-4}$ | $0.4 \cdot 10^{-4}$ | $0.2 \cdot 10^{-6}$ | $0.2 \cdot 10^{-2}$ | $0.9 \cdot 10^{-4}$ | $0.8 \cdot 10^{-4}$ | $0.4 \cdot 10^{-5}$ |
| 3 | ΔE_{int} | -474.0 | -467.5 | -466.5 | -466.0 | -472.3 | -467.4 | -466.4 | -465.8 |
| | ΔE_{Pauli} | 793.5 | 751.4 | 752.3 | 769.0 | 791.9 | 752.1 | 752.7 | 770.3 |
| | ΔE_{elstat} | -606.4 | -524.8 | -526.4 | -546.2 | -606.3 | -525.0 | -526.6 | -547.4 |
| | ΔE_{orb} | -661.1 | -694.2 | -692.4 | -688.7 | -657.9 | -694.5 | -692.6 | -688.8 |
| | ΔT^0 | 2142.1 | 1909.6 | 1914.0 | 1951.6 | 2146.0 | 1907.7 | 1911.1 | 1953.9 |
| | ΔV^0 | -1955.0 | -1683.0 | -1688.0 | -1728.8 | -1960.4 | -1680.6 | -1684.9 | -1730.9 |
| | ν^a | $0.7 \cdot 10^{-3}$ | $0.1 \cdot 10^{-3}$ | $0.6 \cdot 10^{-4}$ | $0.3 \cdot 10^{-6}$ | $0.2 \cdot 10^{-2}$ | $0.1 \cdot 10^{-3}$ | $0.7 \cdot 10^{-4}$ | $0.3 \cdot 10^{-5}$ |

^a ν ist der kleinste Wert der Überlappmatrix, welcher während der Löwdin-Orthogonalisierung verwendet wird.

Für alle drei Verbindungen ist der absolute Unterschied der Energietерme zwischen dem DZ-BS und allen anderen BS am größten. Dies kann darauf zurückgeführt werden, dass ein double- ζ -BS nicht flexibel genug ist, um die elektronische Situation hinreichend genau wider zu spiegeln. Weiterhin fehlen dem DZ-BS die Polarisationsfunktionen, welche für die restlichen BSs vorhanden sind. Die beiden triple- ζ -BS, TZP und TZ2P, verhalten sich für die gewählten Systeme ähnlich und die absoluten Energieunterschiede sind kaum größer als 4 kJ mol^{-1} . Allerdings unterscheiden sich die beiden BS für das Verbindung **2** stärker. Da dies lediglich für das Modellsystem mit Anwesenheit eines Nebengruppenmetalls der Fall ist, kann dieser Effekt auf die Abwesenheit der zweiten Polarisationsfunktion zurückgeführt

werden. Der Vergleich der Ergebnisse der triple- und quadruple- ζ -BS zeigt für alle drei Testverbindungen Differenzen, welche für die pEDA-Terme circa 10 kJ mol^{-1} betragen. Derartige Unterschiede sind vor allem für die Systeme **1** und **3** ungewöhnlich, da hier ein triple- ζ -BS zumeist ausreichen sollte. Daher kann vermutet werden, dass die numerische Stabilität des Programmes durch die Verwendung des QZ4P-BS gefährdet ist. Ein Indiz dafür gibt der kleinste Wert ν einer Überlappmatrix, welche bei der Löwdin-Orthogonalisierung verwendet wird. Je kleiner ν , desto größer ist die lineare Abhängigkeit der VOC-Basis. Die in Tabelle 4.1 angegebenen Werte zeigen, dass ν für den QZ4P-BS immer circa zwei Größenordnungen kleiner ist als die anderen BS und in der Nähe des Grenzwertes liegen. Aus diesem Grund wird davon ausgegangen, dass die triple- ζ -BS geeigneter sind als der QZ4P-BS.

Im Allgemeinen zeigt sich für die technischen Terme eine starke Abhängigkeit vom BS. Ein derartiges Verhalten ist für die Beiträge der kinetischen Energie gut nachvollziehbar. Diese basieren auf der zweiten Ableitung der Basisfunktionen und leiden somit am stärksten von einer unzureichenden Beschreibung der Orbitalform. Ebenso sollten sich die Beiträge der Austausch- und Korrelationswechselwirkung verhalten, sobald die erste oder die zweite Ableitung der Basisfunktionen zur Berechnung des Austausch-Korrelations-Potentials benötigt werden. Mit steigender Anzahl der Basisfunktionen pro Atomorbital sollten diese Terme allerdings konvergieren, was hier nicht der Fall ist. Numerische Instabilität, wie sie im oberen Absatz diskutiert wurde, ist ein möglicher Grund. Ein weiterer könnte der zu kleine Testrahmen sein, also die Verwendung von lediglich double-, triple- bzw. quadruple- ζ -BS. Allerdings sei darauf verwiesen, dass der QZ4P-BS zur Zeit der größtmögliche BS im verwendeten Programm ist.

Die Einführung der FC-Näherung für die betrachteten Modellsysteme zeigt für die nicht-technischen Energiewerte einen Energieunterschied der kleiner als 4 kJ mol^{-1} ist und damit innerhalb des „harten“ Toleranzbereichs liegt. Dies gilt allerdings nicht für den DZ-BS, da hier für das Modellsystem **2** eine signifikant größere Abweichung der berechneten Energieterme vorliegt. Der Grund dafür liegt in der geringen Flexibilität des double- ζ -BS, welche durch die Einführung eines FC-Bereichs weiter verringert wird.

Die Variation des Acc-Parameters beeinflusst unter anderem die Anzahl an betrachteten Grid-Punkten, welche zur Berechnung der Basisfunktionen verwendet wird, und die Grenzwerte zur Vernachlässigung von Funktionsbeiträgen an einem Grid-Punkt. Dabei erzeugt ein größerer Acc-Parameter eine Vergrößerung der Genauigkeit. Standardmäßig wird dieser Parameter auf 3.5 definiert und zur Validierung der Ergebnisse wird der Wert 4.5 vorgeschlagen.^[113] Somit sollte eine Konvergenz der pEDA-Ergebnisse für einen Werte von 3 bis 4 zu erwarten sein. Diese Vermutung bestätigt sich für die pEDA-Terme für alle Verbindungen. Sollen auch die technischen Terme im Vergleich zur Rechnung mit dem größten Acc-Parameter im „harten“ Toleranzbereich liegen, so muss der Parameter auf 5 definiert

Tabelle 4.2.: Konvergenzverhalten der pEDA-Ergebnisse der molekularen Verbindungen **1** bis **3** für verschiedene Acc-Parameter.

| Verbindung | | Acc-Parameter | | | | |
|------------|---------------------|---------------|---------|---------|---------|---------|
| | | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
| 1 | ΔE_{int} | -180.2 | -185.8 | -186.6 | -186.8 | -186.8 |
| | ΔE_{Pauli} | 463.8 | 455.3 | 454.7 | 454.7 | 454.7 |
| | ΔE_{elstat} | -327.4 | -325.1 | -325.1 | -325.2 | -325.2 |
| | ΔE_{orb} | -316.6 | -316.1 | -316.2 | -316.3 | -316.3 |
| | ΔT^0 | 1639.7 | 1651.2 | 1654.3 | 1654.9 | 1654.9 |
| | ΔV^0 | -1503.3 | -1520.9 | -1524.8 | -1525.4 | -1525.4 |
| 2 | ΔE_{int} | -155.2 | -186.2 | -189.1 | -189.2 | -189.0 |
| | ΔE_{Pauli} | 494.5 | 459.3 | 456.4 | 456.3 | 456.3 |
| | ΔE_{elstat} | -335.7 | -331.6 | -331.8 | -331.8 | -331.6 |
| | ΔE_{orb} | -314.0 | -313.9 | -313.7 | -313.6 | -313.7 |
| | ΔT^0 | 2411.0 | 2567.9 | 2583.3 | 2584.3 | 2584.0 |
| | ΔV^0 | -2252.2 | -2440.2 | -2458.7 | -2459.8 | -2459.4 |
| 3 | ΔE_{int} | -459.2 | -466.0 | -466.4 | -466.4 | -466.5 |
| | ΔE_{Pauli} | 768.0 | 754.0 | 752.7 | 752.8 | 752.7 |
| | ΔE_{elstat} | -536.8 | -527.4 | -526.6 | -526.5 | -526.4 |
| | ΔE_{orb} | -690.4 | -692.6 | -692.6 | -692.7 | -692.7 |
| | ΔT^0 | 1884.9 | 1910.8 | 1911.1 | 1911.7 | 1911.5 |
| | ΔV^0 | -1653.7 | -1684.2 | -1684.9 | -1685.4 | -1685.2 |

werden.

Als Standardniveau zur Durchführung einer pEDA kann der TZ2P-BS mit der FC-Näherung bei einem Acc-Parameter von 5 vorgeschlagen werden.

4.2. Vergleich mit EDA Ergebnissen

Die in Abschnitt 4.1 herausgearbeitete Empfehlung für die Wahl des BS und des Acc-Parameters zur Berechnung der pEDA wird auf die Durchführung der EDA übertragen, wodurch eine bessere Vergleichbarkeit der Resultate erzielt wird. Die erhaltenen Ergebnisse der EDA und pEDA für die drei Testverbindungen sind in der Tabelle 4.3 dargestellt.

Für die Verbindung **1** sind die Energiedifferenzen zwischen EDA und pEDA alle innerhalb des „harten“ Toleranzbereichs, also kleiner 4 kJ mol^{-1} bzw. kleiner als 1 %. Die Beschreibung einer Donor-Akzeptor-Wechselwirkung, bei der lediglich Hauptgruppenelemente der ersten beiden Perioden beteiligt sind, werden von beiden Methoden bzw. Programmen na-

Tabelle 4.3.: Ergebnisse der EDA und pEDA für die molekularen Verbindungen 1-3.

| | 1 | | 2 | | 3 | |
|-------------------------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|
| | EDA | pEDA | EDA | pEDA | EDA | pEDA |
| ΔE_{int} | -186.5 | -186.6 | -186.9 | -189.1 | -480.1 | -466.4 |
| ΔE_{Pauli} | 455.4 | 454.7 | 459.1 | 456.4 | 840.5 | 752.7 |
| ΔE_{elstat}^a | -323.6 | -325.1 | -330.5 | -331.8 | -549.7 | -526.6 |
| | (50.4%) | (50.7%) | (51.2%) | (51.4%) | (41.6%) | (43.2%) |
| ΔE_{orb}^a | -318.3 | -316.2 | -315.5 | -313.7 | -770.9 | -692.6 |
| | (49.6%) | (49.3%) | (48.8%) | (48.6%) | (58.4%) | (56.8%) |
| ΔE_{prep} | 53.2 | 53.3 | 7.8 | 8.6 | 212.1 | 75.6 |
| $\Delta E_{SpinFlip}^b$ | | | | | -121.3 | - |
| ΔE_{bond} | -133.3 | -133.3 | -179.1 | -180.5 | -389.3 | -390.8 |

^a In Klammern ist der relative Anteil an der attraktiven Wechselwirkung ($\Delta E_{elstat} + \Delta E_{orb}$) gegeben.

^b Die Spin-Flip-Energie ist nur für solche Bindungsanalysen relevant, bei denen Spin-beschränkte Fragmentrechnungen in Spin-unbeschränkte Rechnungen transferiert werden.

hezu identisch dargestellt.

Für die Verbindung 2 ist die Übereinstimmung noch immer gut, allerdings sind die absoluten und relativen Differenzen nicht für alle Energieterme im „harten“ Toleranzbereich. Die Beschreibung der Donor-Akzeptor-Wechselwirkung, bei der Haupt- und Nebengruppenelemente beteiligt sind, werden von beiden Methoden vergleichbar dargestellt. Allerdings wirft dies die Frage auf, warum das eine System nahezu identisch und das andere „nur“ vergleichbar durch die beiden Methoden beschrieben wird. Eine mögliche Antwort ist, dass die verwendeten Basisfunktionen des TZ2P-BS für ADF und AFD-BAND nicht identisch sind.^{iv} Ein Hinweis darauf liefern die Bildungsenergien bezogen auf die Summe der einzelnen Atomenergien der relaxierten Fragmente der drei Testsysteme. (Siehe Tab. 4.4)

Dabei stimmen die Bildungsenergien der relaxierten Fragmente für die Verbindungen 1 und 3 und die der promovierten Fragmente der Verbindungen 1 sehr gut überein. Für das relaxierte $\text{Cr}(\text{CO})_5$ -Fragment von Verbindung 2 beträgt die Abweichung allerdings 17.4 kJ mol^{-1} und für das promovierte Fragment sogar 18.2 kJ mol^{-1} . Der energetische Unterschied wirkt sich auch auf die elektronische Struktur der Fragmente bzw. Gesamtmoleküle aus, welche für die Berechnung der EDA- bzw. pEDA-Terme ausschlaggebend sind.

Noch deutlicher als für die Verbindung 2 sind die Differenzen für die Energieterme der EDA und pEDA der Verbindung 3. Dabei unterscheiden sich die Ergebnisse beider Me-

^{iv}Im Abschnitt B.1 werden die Unterschiede bezüglich der Basissätze von ADF und ADF-BAND vorgestellt.

Tabelle 4.4.: Bildungsenergien der relaxierten und promovierten Fragmente der drei Testsysteme **1-3**, welche mit dem Programm ADF und ADF-BAND berechnet wurden.

| | 1 | | 2 | | 3 | |
|--------------------------------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| | ADF | ADF-BAND | ADF | ADF-BAND | ADF | ADF-BAND |
| relax. Fragment 1 ^a | -1518.3 | -1516.3 | -1430.3 | -1427.2 | -1735.5 | -1735.5 |
| relax. Fragment 2 ^b | -1866.6 | -1867.4 | -8417.6 | -8400.2 | -1735.5 | -1735.5 |
| promo. Fragment 1 ^a | -1465.3 | -1463.2 | -1428.9 | -1425.9 | -1629.4 | -1697.7 |
| promo. Fragment 2 ^b | -1866.4 | -1867.2 | -8411.1 | -8392.9 | -1629.4 | -1697.7 |

^a Für **1**: BH₃, Für **2**: CO, Für **3**: CH₃.^b Für **1**: NH₃, Für **2**: Cr(CO)₅, Für **3**: CH₃.

thoden für ΔE_{int} um 13.7 kJ mol⁻¹, für ΔE_{Pauli} um 87.8 kJ mol⁻¹, für ΔE_{elstat} um 23.1 kJ mol⁻¹ und für ΔE_{orb} um 87.3 kJ mol⁻¹. Die Werte für ΔE_{bond} unterscheiden sich allerdings nur um 1.5 kJ mol⁻¹. Diese Differenzen sind durch unterschiedliche Einschränkungen des Elektronenspins bezüglich der Fragmentwellenfunktionen der beiden Methoden zu erklären (siehe Abb. 4.2).

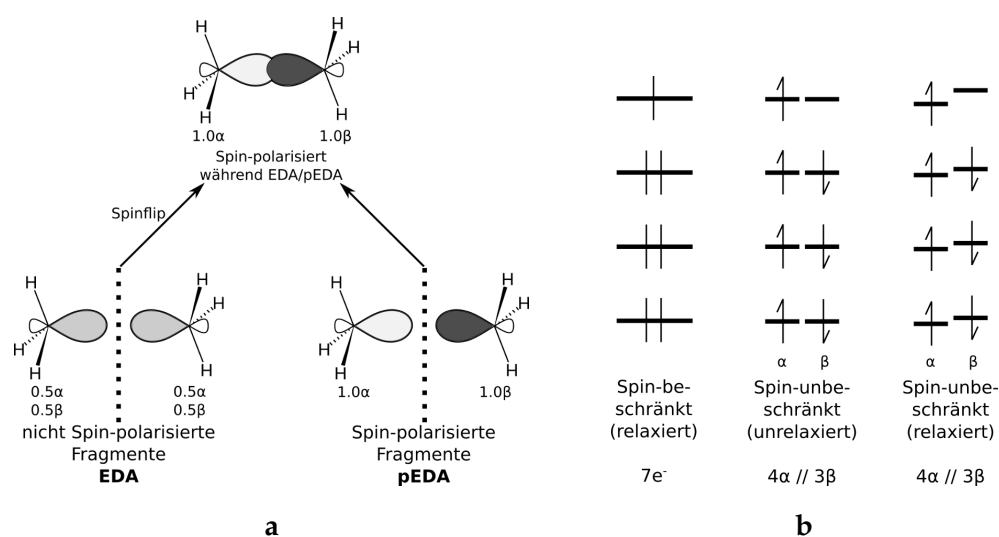


Abbildung 4.2.: **a:** Schematische Darstellung der methodischen Einschränkungen für offenschalige Fragmentwellenfunktionen für die EDA und die pEDA. (Abbildung der Referenz [92] entnommen) **b:** Schematische Darstellung der energetischen Lage eines fiktiven 7-Elektronen-Systems als Spin-beschränkte, spinpolarisierte (unrelaxierte) und spinpolarisierte (relaxierte) Beschreibung.

Bei der Durchführung der EDA ist es nicht möglich offenschalige Fragmente Spin-unbeschränkt zu berechnen, wodurch während der EDA-Rechnung die Koeffizienten der Spin-beschränkten Rechnung auf eine Basis extrapoliert wird, welche Spin-unbeschränkt

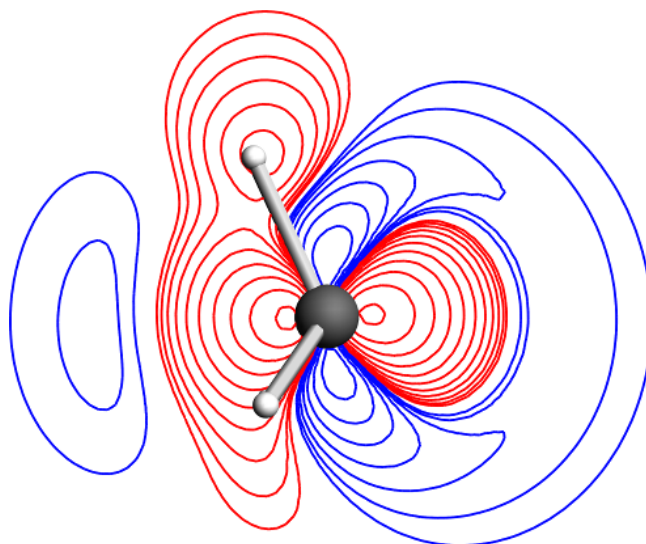


Abbildung 4.3.: Schnittebene für eine Differenzdichtedarstellung ($\rho(\text{EDA}) - \rho(\text{pEDA})$) im Bereich von $\pm 0.1 \cdot 10^{-3}$ entlang der imaginären C-C-Bindung des promovierten Methylradikals. (Farbtabelle: rote Linien - $\Delta\rho < 0$, blaue Linien - $\Delta\rho > 0$)

sein kann. Dies wird mit dem Spinflip^v erreicht, wobei am Beispiel des Methylradikals aus der Besetzung ($1/2\alpha + 1/2\beta$) des Fragments die Besetzung ($1/1\alpha$) bzw. ($1/1\beta$) erzeugt werden kann. Im Fall der pEDA ist der Vorgang des Spinflips nicht notwendig, da die Fragmente Spin-unbeschränkt berechnet werden können. Der energetische Unterschied zwischen der Beschreibung eines promovierten Methylradikals mit oder ohne Spinpolarisation ist in Tabelle 4.4 aufgelistet und beträgt 68.3 kJ mol^{-1} . Durch den Spinflip wird zwar das System stabilisiert (siehe $\Delta E_{\text{SpinFlip}}$ in Tab. 4.3), jedoch nur um $-60.7 \text{ kJ mol}^{-1}$ pro Methylfragment. Dieser energetische Unterschied beruht darauf, dass nach dem Spinflip die Fragmentwellenfunktion nicht relaxiert, sondern weiterhin durch die zuvor ermittelten Orbitale beschrieben wird. Der elektronische Unterschied ist in Abbildung 4.3 an Hand einer Elektronendichtedifferenz dargestellt, wobei die Gesamtelektronendichte des Spin-beschränkten Systems um die Gesamtelektronendichte des Spin-unbeschränkten, relaxierten Systems vermindert wurde.^{vi} Dabei ist eine diffusere Elektronendichtebeschreibung des Spin-beschränkten Systems zu erkennen, welche eine höhere, mittlere Abstoßung des Radikal-Orbitals mit den drei C-H-Bindungen erklären kann. Somit kann gezeigt werden, warum die absoluten Beiträge der EDA-Ergebnisse der Pauli-Repulsion und die elektrostatische Wechselwirkung im Vergleich zur pEDA größer sind.

An dieser Stelle gibt die pEDA also die Möglichkeit, die Fragmente flexibler zu be-

^vÜbergang von der Spin-beschränkten zur Spin-unbeschränkten, unrelaxierten Beschreibung (vergleiche Abb. 4.2-b).

^{vi}Zum Vergleich dafür die in Abb. 4.2-rechts dargestellten Zustände der Spin-beschränkten und Spin-unbeschränkten, relaxierten Beschreibung.

schreiben und somit sollten auch die daraus resultierenden Ergebnisse die Bindungssituation besser widerspiegeln. Um die höhere Genauigkeit der pEDA für offenschalige Fragmente zu untermauern sei auf die Ergebnisse der EDA-ähnlichen Methode von *Su* und *Li* verwiesen.^[61] Deren Analysemethode unterscheidet sich zwar von der pEDA, vor allem im Bezug auf die Handhabung der Korrelationsenergie, aber die resultierende Wechselwirkungsenergie basiert auf Fragmenten, welche mit einem Spin-beschränkten, offenschaligen Ansatz simuliert wurden. Damit sollte deren Wert für ΔE_{int} (RO-BLYP: $-458.8 \text{ kJ mol}^{-1}$) mit dem der pEDA (U-BLYP: $-455.5 \text{ kJ mol}^{-1}$) besser übereinstimmen als mit dem EDA-Ergebnis (BP86: $-466.6 \text{ kJ mol}^{-1}$). Es sei allerdings darauf hingewiesen, dass dabei unterschiedliche Basissätze verwendet wurden.

4.2.1. Verwendung von relaxierten, Spin-unbeschränkten Fragmenten

In Abb. 4.2-b wurden die drei Zustände eines fiktiven 7-Elektronen-System beschrieben, welche den Einfluss der Spinpolarisation auf die Ergebnisse der EDA bzw. pEDA verdeutlichen. Dabei ist die Energiedifferenz zwischen den ersten beiden Zuständen, der relaxierten, Spin-beschränkten und der unrelaxierten, Spin-unbeschränkten Rechnung, die Spinflip-Energie $\Delta E_{SpinFlip}$. Die Energiedifferenz zwischen den letzten beiden Zuständen, dem unrelaxierten und dem relaxierten, Spin-unbeschränkten Zustand, wird hier als Spin-Relaxationsenergie $\Delta E_{SpinRelax}$ des Fragments bezeichnet. Der erste Term verkörpert den technischen Übergang von der Beschreibung eines Systems mit und ohne Betrachtung des Elektronenspins. Konzeptionell ändert sich für den Fall der EDA beim Übergang von Spin-beschränkt zu -unbeschränkt nichts an den Koeffizienten, welche die Raum- bzw. Spin-Orbitale beschreiben. Aber der Vektor der Besetzungszahlen ändert sich und trägt die Information über die Spinpolarisation. Der zweite Term beschreibt die energetische Relaxation des Systems auf Grund der Spinpolarisation und kann als Maß für die Genauigkeit des EDA Schemas für offenschalige Fragmente vorgeschlagen werden.

Fabian Pieck hat sich im Rahmen seiner Bachelorarbeit^[114] in der Arbeitsgruppe *Tonner* auch mit den Unterschieden der EDA- und pEDA-Ergebnisse für Bindungsanalysen von Kohlenwasserstoffen beschäftigt, welche durch offenschalige Fragmente beschrieben werden müssen. Drei Verbindungen, welche den Einfluss der Anzahl der ungepaarten Elektronenspins auf die Ergebnisse der EDA/pEDA zeigen sollen, sind Ethan, Ethen und Ethin.^{vii} Dabei steigt die Anzahl der ungepaarten Spins vom Methyl-Fragment mit einem, zum Methylen-Fragment mit zwei und zum Methin-Fragment mit drei an. Für diese Fragmente wurden die Spinflip- und Spin-Relaxationsenergien ermittelt und in Tabelle 4.5 zusammengefasst.

^{vii}Die Strukturdaten der drei Moleküle wurden mit Hilfe des ADF Programms ermittelt, unter Verwendung des TZ2P-BS mit FC-Näherung, Acc-Parameter 5 und Nutzung des Austausch-Korrelations-Funktionals BP86.

Tabelle 4.5.: *SpinFlip-Energien und SpinRelaxations-Energien der Methyl-, Methylen- und Methin-Fragmente.*

| | CH ₃ | CH ₂ | CH |
|------------------------|-----------------|-----------------|----------|
| | Doublett | Triplett | Quartett |
| $\Delta E_{SpinFlip}$ | -60.7 | -146.1 | -263.3 |
| $\Delta E_{SpinRelax}$ | -7.1 | -13.6 | -17.9 |

Die beiden Energieterme scheinen sich proportional zur Anzahl der ungepaarten Elektronenspins im System zu verhalten. Für beide Terme ist der Übergang vom Doublett- zum Triplett-System stärker als für den Übergang vom Triplett- zum Quartett-Zustand. Weiterhin sind die absoluten Werte von $\Delta E_{SpinFlip}$ immer deutlich größer als die absoluten Werte von $\Delta E_{SpinRelax}$. Im Hinblick auf den Ansatz der EDA ist dies auch zu hoffen, da der Spin-Relaxationsterm die Güte der Beschreibung von Spin-beschränkten Fragmenten für Spin-unbeschränkte EDA-Rechnungen darstellt. Entsprechend den Schlussfolgerungen früherer Arbeiten, welche diese Näherung zur Durchführung einer EDA mit offenschaligen Fragmenten verwendet haben, deuten die kleinen, absoluten Werte von $\Delta E_{SpinRelax}$ an, dass die Durchführung einer Spin-unbeschränkten Rechnung einen untergeordneten Einfluss auf die Ergebnisse haben sollte.

Die Änderung der Energie ist nur eine Möglichkeit den Einfluss von Spinpolarisation zu bewerten. Eine weitere Möglichkeit ist die Darstellung der Elektronendichteänderung beim Übergang von unrelaxierten zu relaxierten, Spin-unbeschränkten Fragmentrechnungen. Deshalb wurden die Differenzdichten $\Delta\rho = \rho(\text{unrelax.}) - \rho(\text{relax.})$ für β -polarisierte Fragmente in Abbildung 4.4 dargestellt.

Für alle drei Fragmente ist eine Verschiebung sowohl der α - als auch der β -Elektronendichte erkennbar. Deutlich wird dabei die Lokalisierung der β -Elektronendichte am Kohlenstoff und die Delokalisierung der α -Elektronendichte in die Bereiche der Wasserstoffe. Für die Energiedekomposition, welche Spin-unbeschränkte, relaxierte Fragmentrechnungen verwendet, bedeutet dies, dass im Bindungsbereich zwischen den Kohlenstoffatomen der beiden Fragmente die einfach-besetzten Fragmentorbitale wichtiger werden und die restlichen Orbitale weniger Einfluss haben. Es ist also zu erwarten, dass die Pauli-Repulsion, welche lediglich zwischen Elektronen gleichen Spins wirkt, abnimmt, da im Bindungsbereich die Fragmentorbitale mit orthogonalen Spins bedeutsamer werden. Die Summe der Differenzdichten für beide Spins zeigt weiterhin, dass die Elektronendichte der Fragmente, welche im Bindungsbereich liegt, in Richtung der Kohlenstoffe verschoben wird. Dadurch sollten die absoluten Beiträge der pseudo-klassischen, elektrostatischen Wechselwirkung tendentiell geringer sein.

In Tabelle 4.6 werden die Ergebnisse der EDA und der pEDA der drei Molekü-

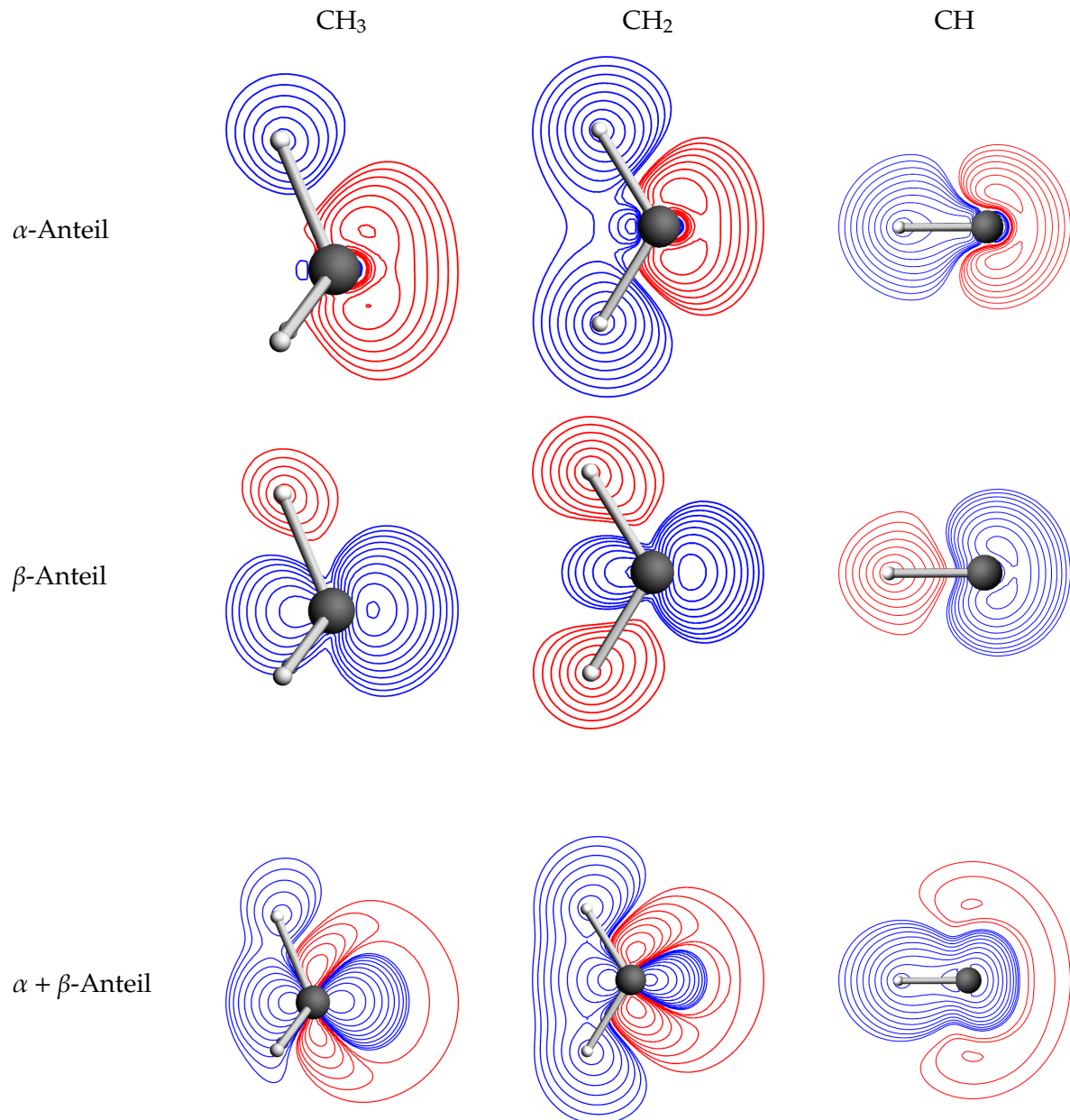


Abbildung 4.4.: Konturlinien-Darstellung der Differenzdichten entlang der Schnittebene durch ein Wasserstoff und ein Kohlenstoff für α - und β -Spindichte der β -spinpolarisierten Fragmente Methyl, Methylen und Methin. ($\Delta\rho < 0$: blau, $\Delta\rho > 0$: rot, Höhenlinien im Bereich von $\pm 0,1$ bis $\pm 0,001$)

le gezeigt, welche der Arbeit von Fabian Pieck entnommen wurden. Dabei basierten die Dekompositionsrechnungen auf den α - und β -polarisierten Fragmenten, welche zuvor vorgestellt worden.

Die gute Übereinstimmung der Bindungsenergien der drei Systeme¹ zeigt, dass die generelle Berechnung der Moleküle bzw. Fragmente für beide Programme nahezu identisch ist. Die ersten Unterschiede treten allerdings schon für die Wechselwirkungsenergien ΔE_{int}

Tabelle 4.6.: Ergebnisse der EDA und pEDA für die Analyse der C-C-Bindung in Ethan, Ethen und Ethin.^a

| | Ethan | | Ethen | | Ethin | |
|-------------------------|--------|--------|---------|---------|---------|---------|
| | EDA | pEDA | EDA | pEDA | EDA | pEDA |
| ΔE_{int} | -480.2 | -466.9 | -799.8 | -772.9 | -1171.3 | -1133.5 |
| ΔE_{Pauli} | 840.1 | 752.9 | 1173.1 | 1017.1 | 1080.4 | 866.5 |
| ΔE_{elstat}^b | -549.6 | -526.8 | -761.0 | -740.3 | -620.2 | -618.3 |
| | (42%) | (43%) | (39%) | (41%) | (28%) | (31%) |
| ΔE_{orb}^b | -770.6 | -693.0 | -1212.0 | -1049.7 | -1631.4 | -1381.6 |
| | (58%) | (57%) | (61%) | (59%) | (72%) | (69%) |
| $\Delta E_{Spinflip}^c$ | 121.3 | - | 292.3 | - | 526.8 | - |
| ΔE_{prep} | 90.6 | 75.6 | 53.3 | 26.3 | 163.3 | 124.4 |
| ΔE_{bond} | -389.6 | 391.2 | -746.6 | -746.6 | -1007.9 | -1009.0 |

^a Ergebnisse aus Ref. [114] entnommen.^b In Klammern ist der relative Anteil an der attraktiven Wechselwirkung ($\Delta E_{elstat} + \Delta E_{orb}$) gegeben.^c Die Spin-Flip-Energie ist im pEDA Schema nicht notwendig.

auf, welche für Ethan 13.1 kJ mol^{-1} betragen und bis auf 37.6 kJ mol^{-1} für Ethin ansteigen.

Die vorher aufgeführte Vermutung, dass die Energieterme ΔE_{Pauli} und ΔE_{elstat} unter Verwendung von Spin-unbeschränkten, relaxierten Fragmentwellenfunktionen im Vergleich zu Spin-unbeschränkten, unrelaxierten Fragmentwellenfunktionen kleinere, absolute Beiträge haben sollten, bestätigt sich nun: $\Delta E_{Pauli}(\text{EDA}) - \Delta E_{Pauli}(\text{pEDA})$ - für Ethan 87.2 kJ mol^{-1} , für Ethen $156.0 \text{ kJ mol}^{-1}$, für Ethin $213.9 \text{ kJ mol}^{-1}$; $\Delta E_{elstat}(\text{EDA}) - \Delta E_{elstat}(\text{pEDA})$ - für Ethan $-22.8 \text{ kJ mol}^{-1}$, für Ethen $-20.7 \text{ kJ mol}^{-1}$, für Ethin -1.9 kJ mol^{-1} . Zusätzlich ist auch der absolute Beitrag der Orbitalrelaxation beim Übergang von der EDA zur pEDA deutlich vermindert: $\Delta E_{orb}(\text{EDA}) - \Delta E_{orb}(\text{pEDA})$ - für Ethan $-77.6 \text{ kJ mol}^{-1}$, für Ethen $-162.3 \text{ kJ mol}^{-1}$, für Ethin $-249.8 \text{ kJ mol}^{-1}$. Dass die Verwendung relaxierter, Spin-unbeschränkter Fragmentelektronendichten zu einer Verminderung des absoluten Beitrags von ΔE_{orb} führt, zeigt weiterhin, dass derartige Elektronendichten die Bindungssituation besser beschreiben können.

Überraschend ist die Größe der Energieunterschiede, vor allem für die Pauli-Repulsion und die Orbital-Relaxation. Der Trend, dass sich die Terme der EDA und pEDA in der Reihe von Ethan < Ethen < Ethin deutlicher unterscheiden, kann auf die größer werdende Anzahl der ungepaarten Elektronenspins der Fragmente und die Verkürzung der C-C-Bindungsabstände zurückgeführt werden. Der erste Punkt verdeutlicht, dass die Spin-Relaxation einen größeren Einfluss auf die Ergebnisse der EDA hat, desto mehr Elektronen im Fragment polarisiert werden müssen. Der zweite Punkt lässt sich wie folgt verstehen. Je kürzer der Bindungsabstand zwischen den Fragmenten wird, desto schneller wachsen die

repulsiven Energiebeiträge an. Kann das System durch die Spin-Relaxation dieser Repulsion aus dem Weg gehen, dann hat die Änderung der beteiligten Fragmentorbitale bei kürzeren Abständen einen größeren Einfluss auf die resultierenden Energieterme der EDA/pEDA.

Da typischerweise für die attraktiven Wechselwirkungen zwischen Fragmenten die relativen Beiträge diskutiert werden, ändert sich an der Diskussion des Bindungscharakters nichts essentielles. Allerdings muss beachtet werden, dass gerade für vergleichende Diskussionen von Bindungsmodi mit unterschiedlichen Fragmentierungsschemata, welche auch unterschiedliche Anzahlen von ungepaarten Elektronen nach sich ziehen können, die Effekte der Nutzung von unrelaxierten, Spin-unbeschränkten Fragmentelektronendichten auch unterschiedliche Ausmaße annehmen können. Dies führt unter Umständen zur Änderung von Trends, welche schließlich die Diskussion der EDA- im Vergleich zu den pEDA-Ergebnissen beeinflussen können.

5. Zweidimensionale Testsysteme

Wie schon im Kapitel 4 wird auch für Rechnungen mit PBC das Konvergenzverhalten der pEDA-Ergebnisse für verschiedene BS und Acc-Parameter präsentiert. Im Gegensatz zu molekularen Verbindungen, für welche der reziproke Raum vernachlässigt werden kann, ist für ausgedehnte Systeme die Einbeziehung weiterer Punkte im k -Raum notwendig. Deshalb werden die Testsysteme ebenfalls bei unterschiedlich genauer Repräsentation des reziproken Raums berechnet, welche mit dem *KSPACE*-Parameter gesteuert werden kann. Folgende Verbindungen wurden dafür ausgewählt:

- (i) H_2 auf $\text{Cu}(100)c(3\times 2)$ (4)
- (ii) Ethin auf $\text{Si}(001)c(4\times 2)$ (8)
- (iii) CO auf $\text{MgO}(100)c(2\sqrt{2}\times 2\sqrt{2})$ (6)

Das System 4 verkörpert dabei die Wechselwirkung eines Wasserstoffmoleküls mit einer metallischen $\text{Cu}(100)$ -Oberfläche, wobei beide Fragmente mit Spin-beschränkten Elektronendichten berechnet wurden. Das Addukt 8 ist die Adsorptionsstruktur eines Ethin-Fragments mit einer halbleitenden $\text{Si}(001)$ -Oberfläche, wobei zwei Si-C-Bindungen aus der Wechselwirkung eines Si-Si-Dimers und der C-C-Dreifach-Bindung geformt werden. Beide Fragmente müssen zur Analyse von zwei *shared-electron*-Bindungen in einem Triplett-Zustand, also Spin-unbeschränkt, berechnet werden. (Abb. 5.8) Die letzte Verbindung 6 ist die Adsorptionsstruktur eines Kohlenmonoxid-Fragments mit der Isolator-Oberfläche $\text{MgO}(100)$, wobei eine Donor-Akzeptor-Wechselwirkung geschlossenschaliger Fragmente zugrunde gelegt wird. (Siehe Abb. 5.4)

Im Anschluss werden die Ergebnisse der pEDA mit anderen Methoden verglichen, welche ebenfalls eine Energiedekomposition für ausgedehnte Systeme erlauben. Zuerst werden dabei Vergleiche mit dem Energiedekompositionsschema von *Philipsen* und *Baerends* durchgeführt werden. (Abschnitt 5.2.1) Da die pEDA auf dieser Methode basiert, wird dabei herausgearbeitet, in wie fern die neuen Energieterme der pEDA zu anderen Bindungsdiskussionen führen. Weiterhin wird die pEDA mit der CSOV Methode verglichen, welche ebenfalls für ausgedehnte Systeme unter Einbeziehung der PBC eine Energiedekomposition ermöglicht. (Abschnitt 5.2.2) Abschließend werden die Ergebnisse der pEDA mit der EDA

unter Näherung der ausgedehnten Systeme im Rahmen des Cluster-Ansatzes verglichen. Dabei ermöglicht der Cluster-Ansatz den Transfer aller bereits etablierten Methoden für Moleküle zu ausgedehnten Verbindungen, wobei diese jedoch als 0-dimensionale Cluster angenähert werden. (Abschnitt 5.2.3)

5.1. Konvergenz der Ergebnisse

Für die Testverbindungen wurden Bindungsanalysen mit der pEDA durchgeführt, um das Konvergenzverhalten bei wechselnden BS zu dokumentieren. Dabei wurde der Acc-Parameter konstant auf 5 gesetzt. Für die Verbindung 4 wurde dabei das Austausch-Korrelationsfunktional BP86 und für die Systeme 8 und 6 das PBE-Funktional verwendet. Die dazugehörigen Ergebnisse sind in der Tabelle 5.1 zusammengefasst.

Für alle Testsysteme kann ein ähnliches Resümee gezogen werden, wie es schon für die molekularen Testsysteme erhalten wurde: (i) Die Basissatz-Konvergenz von DZ bis QZ4P ist mäßig, (ii) Der Übergang von DZ zu TZP ist signifikanter als die anderen Übergänge, (iii) Die Einführung der FC-Näherung, ausgenommen sei der DZ-BS, hat nur geringen Einfluss von weniger als 4 kJ mol^{-1} und (iv) Der QZ4P-BS ist nicht vertrauenswürdig, was erneut auf numerische Instabilität zugeführt wird.

Die Konvergenz der Ergebnisse der pEDA bezüglich dichter werdender Integrationsgitter wurde unter Verwendung des TZ2P-BS mit FC-Näherung ermittelt und ist in der Tabelle 5.2 zusammengefasst.

Für die Verbindungen 4 und 8 ist eine „harte“ Konvergenz von weniger als 4 kJ mol^{-1} für einen Acc-Parameter von 4 erreicht. Die technischen Terme ΔT^0 und ΔV^0 benötigen einen Acc-Parameter von 5, um eine vergleichbare Konvergenz zu erreichen. Die Ergebnisse des Testsystems 6 konvergieren hingegen nicht. Dies könnte mit einer diffusen, schwachen Bindungssituation oder kleinen, absoluten Energietermen begründet werden. Unabhängig davon sollten derartige Fluktuationen mit wechselnden Integrationsgittern als Warnung interpretiert werden, welche mit Vergleichen der Bindungsdissoziationsenergie zu experimentellen Ergebnissen aufgelöst werden können. An dieser Stelle kann auch der Vergleich mit den berechneten Wechselwirkungsenergien ΔE_{int} der drei Verbindungen mit dem PW-Ansatz, welche hier mit dem Programm VASP Version 5.2.12 durchgeführt wurden, angefertigt werden. (Tabelle 5.3)

Der Vergleich der Wechselwirkungsenergien ΔE_{int} zeigt gute Übereinstimmungen der absoluten Beiträge. Für die Verbindung 6 sind jedoch die absoluten (6.4 kJ mol^{-1}) und relativen Abweichungen (42 %) groß, wobei die starke relative Abweichung auf die kleinen absoluten Energien zurück zu führen ist. An dieser Stelle kann darauf verwiesen werden, dass die Ergebnisse des PW-Ansatzes nicht vom BSSE beeinträchtigt sind, da sowohl für die

Tabelle 5.1.: Konvergenzverhalten der pEDA-Ergebnisse der ausgedehnten Testsysteme **4**, **8** und **6** für verschiedene BS.

| Verbindung | | BS | | | | BS+FC | | | |
|----------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|
| | | DZ | TZP | TZ2P | QZ4P | DZ | TZP | TZ2P | QZ4P |
| 4^a | ΔE_{int} | -122.3 | -138.6 | -140.5 | -141.2 | -116.2 | -133.8 | -136.4 | -141.6 |
| | ΔE_{Pauli} | 1318.9 | 1303.7 | 1306.5 | 1303.4 | 1318.3 | 1302.0 | 1304.4 | 1299.1 |
| | ΔE_{elstat} | -654.5 | -666.7 | -664.9 | -653.4 | -650.8 | -664.1 | -662.7 | -650.7 |
| | ΔE_{orb} | -786.7 | -775.7 | -782.2 | -791.2 | -783.7 | -771.7 | -778.2 | -789.9 |
| | ΔT^0 | 7929.3 | 7994.4 | 8002.3 | 7939.1 | 7911.4 | 7973.2 | 7989.9 | 7923.9 |
| | ΔV^0 | -7265.0 | -7357.3 | -7360.7 | -7289.1 | -7244.0 | -7335.2 | -7348.1 | -7275.5 |
| | ν^b | $0.2 \cdot 10^{-3}$ | $0.2 \cdot 10^{-4}$ | $0.2 \cdot 10^{-4}$ | $0.8 \cdot 10^{-7}$ | $0.3 \cdot 10^{-3}$ | $0.2 \cdot 10^{-4}$ | $0.2 \cdot 10^{-4}$ | $0.2 \cdot 10^{-6}$ |
| 8^c | ΔE_{int} | -646.4 | -653.3 | -654.6 | -691.5 | -651.8 | -653.9 | -655.3 | -663.1 |
| | ΔE_{Pauli} | 1305.4 | 1310.1 | 1312.4 | 1341.4 | 1296.6 | 1306.6 | 1308.3 | 1323.2 |
| | ΔE_{elstat} | -876.5 | -820.7 | -820.8 | -842.7 | -877.1 | -821.7 | -821.2 | -843.5 |
| | ΔE_{orb} | -1075.3 | -1142.7 | -1146.2 | -1190.2 | -1071.3 | -1138.8 | -1142.4 | -1142.7 |
| | ΔT^0 | 4165.3 | 3989.4 | 3997.7 | 4061.8 | 4154.9 | 3991.3 | 3998.8 | 4025.7 |
| | ΔV^0 | -3736.4 | -3500.0 | -3506.2 | -3563.1 | -3735.3 | -3506.5 | -3511.7 | -3546.0 |
| | ν^b | $0.5 \cdot 10^{-4}$ | $0.6 \cdot 10^{-5}$ | $0.5 \cdot 10^{-5}$ | $0.4 \cdot 10^{-7}$ | $0.6 \cdot 10^{-4}$ | $0.4 \cdot 10^{-5}$ | $0.3 \cdot 10^{-5}$ | $0.4 \cdot 10^{-7}$ |
| 6^d | ΔE_{int} | -28.2 | -22.6 | -21.7 | -10.7 | -56.7 | -23.6 | -22.6 | -16.7 |
| | ΔE_{Pauli} | 47.9 | 45.9 | 47.1 | 56.6 | 47.7 | 45.0 | 46.0 | 54.0 |
| | ΔE_{elstat} | -46.7 | -41.3 | -42.0 | -43.0 | -49.6 | -41.5 | -42.2 | -42.3 |
| | ΔE_{orb} | -29.5 | -27.1 | -26.8 | -24.3 | -54.9 | -27.0 | -26.5 | -28.4 |
| | ΔT^0 | 625.8 | 555.2 | 557.7 | 613.2 | 613.6 | 554.6 | 557.2 | 609.9 |
| | ΔV^0 | -624.5 | -550.6 | -552.6 | -599.6 | -615.4 | -551.2 | -553.4 | -598.2 |
| | ν^b | $0.1 \cdot 10^{-3}$ | $0.4 \cdot 10^{-5}$ | $0.2 \cdot 10^{-5}$ | $0.1 \cdot 10^{-7}$ | $0.1 \cdot 10^{-3}$ | $0.6 \cdot 10^{-5}$ | $0.4 \cdot 10^{-5}$ | $0.7 \cdot 10^{-7}$ |

^a ADF-BAND, BP86/TZ2P(FC), Kspace-Parameter 5, Acc-Parameter 5.^b ν ist der kleinste Eigenwert der Überlappmatrix, welche während der Löwdin-Orthogonalisierung verwendet wird.^c ADF-BAND, PBE/TZ2P(FC), Kspace-Parameter 1, Acc-Parameter 5.^d ADF-BAND, PBE/TZ2P(FC), Kspace-Parameter 1, Acc-Parameter 5.

Fragmente als auch die vollständige Verbindung die gleiche Anzahl von Basisfunktionen zur Verfügung stehen. Dadurch wird die Überschätzung der Wechselwirkungsenergie aufgrund zusätzlicher Freiheitsgrade der Fragmente in der Gesamtrechnung verhindert. Die gute Übereinstimmung zwischen den Ergebnissen der lokalen BS und des PW-Ansatzes erlaubt die Behauptung, dass die Ergebnisse der pEDA für die gezeigten Testsysteme nur in geringem Maße vom BSSE beeinflusst werden.

Abgesehen von der Abhängigkeit der Qualität der Ergebnisse der pEDA für ausgedehnte Systeme von dem verwendeten BS oder der Acc-Parameter muss weiterhin die Konvergenz der Ergebnisse bezüglich der Beschreibung des reziproken Raums getestet werden. Das Programm ADF-BAND liefert dabei mit dem *KSPACE*-Parameter die Möglichkeit den

Tabelle 5.2.: Konvergenzverhalten der pEDA-Ergebnisse der ausgedehnten Testsysteme **4**, **8** und **6** für verschiedene Acc-Parameter.

| | | Acc-Parameter | | | | |
|------------|---------------------|---------------|---------|---------|---------|---------|
| Verbindung | | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
| 4 | ΔE_{int} | -147.3 | -136.9 | -136.4 | -137.5 | -136.3 |
| | ΔE_{Pauli} | 1292.2 | 1301.8 | 1304.4 | 1301.7 | 1303.6 |
| | ΔE_{elstat} | -661.1 | -660.8 | -662.7 | -660.7 | -661.3 |
| | ΔE_{orb} | -778.3 | -777.9 | -778.2 | -778.5 | -778.6 |
| | ΔT^0 | 7993.7 | 7956.9 | 7989.9 | 7993.3 | 7994.5 |
| | ΔV^0 | -7362.7 | -7316.0 | -7348.1 | -7352.2 | -7352.2 |
| 8 | ΔE_{int} | -656.6 | -653.4 | -655.3 | -655.1 | -653.4 |
| | ΔE_{Pauli} | 1308.4 | 1310.4 | 1308.3 | 1305.2 | 1306.3 |
| | ΔE_{elstat} | -824.5 | -823.4 | -821.2 | -820.7 | -821.3 |
| | ΔE_{orb} | -1140.5 | -1140.4 | -1142.4 | -1139.6 | -1138.3 |
| | ΔT^0 | 3909.2 | 3978.4 | 3998.8 | 3974.4 | 3969.0 |
| | ΔV^0 | -3425.3 | -3491.4 | -3511.7 | -3489.8 | -3484.0 |
| 6 | ΔE_{int} | 11.1 | -26.7 | -22.6 | -14.7 | -20.2 |
| | ΔE_{Pauli} | 86.3 | 42.3 | 46.0 | 53.8 | 48.3 |
| | ΔE_{elstat} | -45.5 | -42.0 | -42.2 | -42.3 | -42.3 |
| | ΔE_{orb} | -29.7 | -27.0 | -26.5 | -26.1 | -26.2 |
| | ΔT^0 | 578.3 | 566.6 | 557.2 | 564.4 | 560.3 |
| | ΔV^0 | -537.5 | -566.3 | -553.4 | -553.0 | -554.3 |

Tabelle 5.3.: Wechselwirkungsenergien ΔE_{int} mit dem PW- und dem lokalen BS-Ansatz.

| Verbindung | 4 ^a | 8 ^b | 6 ^c |
|------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| PW-Ansatz | -147.1 | -524.7 | -15.3 |
| lokale BS-Ansatz | -148.3 | -528.1 | -21.7 |

^a BAND: PBE/TZ2P(FC), Kspace-Para. 10, Acc-Para. 5.
VASP: (10,10,1) k-Gitter, PAW (350 eV), PBE.

^b BAND: PBE/TZP(FC), Kspace-Para. 7, Acc-Para. 5.
VASP: (2,4,1) k-Gitter, PAW (350 eV), PBE.

^c BAND: PBE/TZ2P(FC), Kspace-Para. 1, Acc-Para. 5.
VASP: (1,1,1) k-Gitter, PAW (350 eV), PBE.

reziproken Raum ausschließlich mit dem Γ -Punkt (*KSPACE* 1), mit Hilfe der *linear tetrahedron* (*KSPACE* 'geradzahlige Werte') oder der *quadratic tetrahedron* (*KSPACE* 'ungeradzahlige Werte') Methode zu beschreiben. Die Konvergenz der pEDA-Ergebnisse für unterschiedlich genaue Beschreibung des reziproken Raums ist in der Abbildung 5.1 dargestellt.

Die k-Raum-Konvergenz zeigt im Allgemeinen keine überraschenden Ergebnisse, da

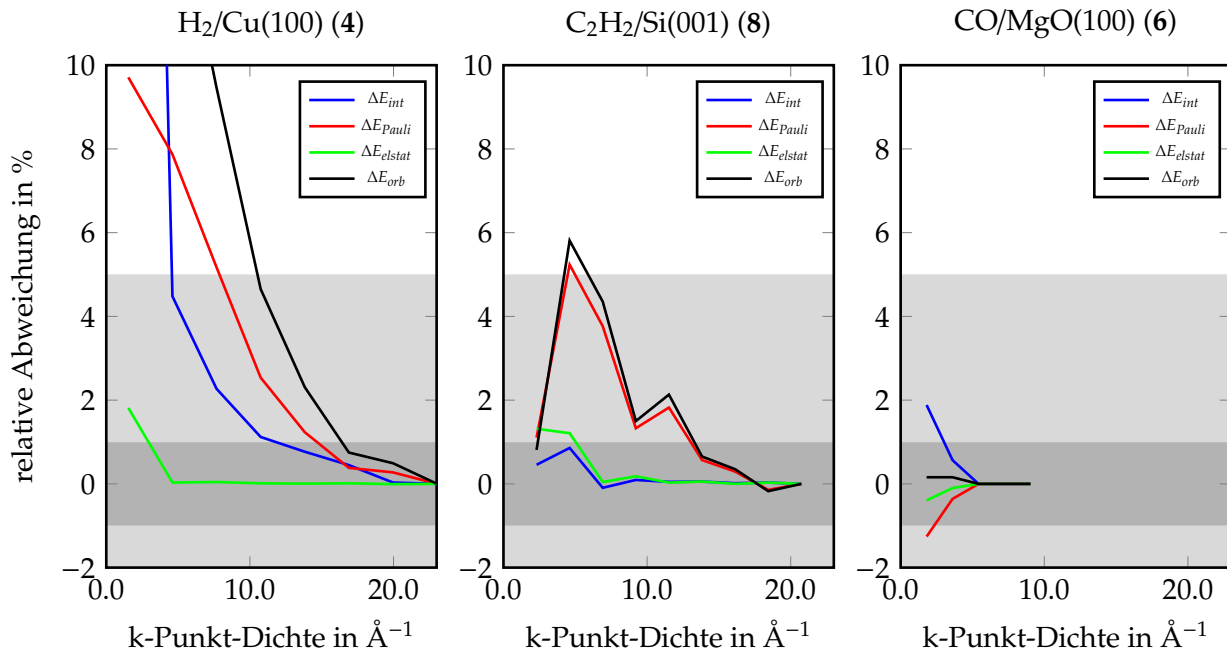


Abbildung 5.1.: Darstellung der k -Raum-Konvergenz der pEDA-Ergebnisse für die drei exemplarischen Testsysteme 4, 8 und 6 mit steigender k -Punkt-Dichte.

bereits bekannt ist, dass die Anzahl der benötigten Punkte im reziproken Raum davon abhängig ist, ob Metalle (4), Halbleiter (8) oder Isolatoren (6) simuliert werden. Eine der grundlegenden Materialeigenschaften von Metallen ist die Abwesenheit einer Bandlücke und eine signifikante Anzahl von Bändern, welche das Fermi-Niveau kreuzen. Das hat zur Folge, dass für derartige Systeme von einem Punkt im reziproken Raum zum Nächsten ein Besetzungswechsel vorliegen kann. Dadurch wird das Orthogonalisierungsverfahren der pEDA beeinflusst, welches den besetzten und unbesetzten Orbitalraum unterschiedlich behandelt. Kreuzen viele Bänder das Fermi-Niveau, dann verändert sich deren Besetzungszustand. Werden diese aufgrund von zu geringer k -Punkt-Dichte fälschlicherweise als besetzt beziehungsweise unbesetzt beschrieben, dann wird ein fehlerhafter Beitrag ermittelt. Diese Argumentation gilt allerdings nur für metallische Systeme. Das Konvergenzverhalten von Halbleitern und Isolatoren lässt sich über die Fähigkeit zur Ausbildung delokalisierten Bänder verstehen. Dieses Verhalten ist begünstigt, wenn die Orbitalüberlappung zwischen Atomen groß ist, was wiederum durch nicht-abgeschlossene Elektronenschalen der beteiligten Atome unterstützt wird. Somit ist es verständlich, dass die Anzahl der notwendigen k -Punkte zur genauen Beschreibung dieses Verhaltens in folgender Reihe zunimmt: Isolator > Halbleiter > Metall.ⁱ

Aus den Diagrammen in Abb. 5.1 kann weiterhin ein ungleichmäßiges Konvergenz-

ⁱEine vergleichbare Begründung für metallische Systeme haben bereits *Philipsen* und *Baerends* in der Veröffentlichung [69] gegeben.

verhalten von verschiedenen pEDA-Termen abgelesen werden. Hier konvergiert der Term ΔE_{elstat} im Allgemeinen schneller als die Terme ΔE_{Pauli} und ΔE_{orb} . Dies kann damit begründet werden, dass der Term der pseudo-klassischen, elektrostatischen Wechselwirkung unabhängig vom Orthogonalisierungsverfahren ist und somit Ungenauigkeiten in der Beschreibung des reziproken Raums weniger Einfluss haben. Das unterschiedliche Konvergenzverhalten ist vor allem dann bedeutsam, wenn die relativen Beiträge der attraktiven Wechselwirkung der Bindung ($\Delta E_{elstat} + \Delta E_{orb}$) diskutiert werden und dabei einer der Terme bereits konvergiert ist, wohingegen der Andere es noch nicht ist. Wird an dieser Stelle nicht auf die k-Raum-Konvergenz geachtet, kommt es zur Einführung von Ungenauigkeiten in die Diskussion der relativen Beiträge.

Ebenfalls kann aus den Diagrammen in Abb. 5.1 abgelesen werden, dass sowohl für die Isolator- als auch die Halbleiter-Verbindung eine hinreichend gute Konvergenz unter Verwendung ausschließlich des Γ -Punktes zur Beschreibung des reziproken Raums erreicht wurde. Somit können für solche Verbindungen wiederum zusätzliche Methoden, wie zum Beispiel die Definition von Besetzungszahlen oder die im weiteren Verlauf beschriebenen Methoden pEDANOCV und pEDANOPR, verwendet werden.

Als Standardwerte der betrachteten Variablen wird folgendes Niveau vorgeschlagen: TZ2P-BS mit Verwendung der FC-Näherung und dem Acc-Parameter von 5. Die Konvergenz der Ergebnisse bezüglich der Näherung des reziproken Raums muss für jedes System separat bestimmt werden.

5.2. Vergleich der pEDA-Ergebnisse mit etablierten Methoden

5.2.1. Philipsen-EDA

Philipsen und *Baerends* haben eine Energiedekompositionsanalyse-Methode (Philipsen-EDA) vorgestellt,ⁱⁱ welche die Wechselwirkungsenergie ΔE_{int} zwischen Fragmenten für Rechnungen mit PBC und Näherung des reziproken Raums, durch Einbeziehung von k-Punkten, in eine Reihe von Termen zerlegen kann.^[69] Die primären Terme lauten ΔE^0 und ΔE_{relax} . Je nach Beschränkung des variationellen Raums kann ΔE_{relax} in die Terme $\Delta E_{relief,1}$ und $\Delta E_{relax,1}$ bzw. $\Delta E_{relief,2}$ und $\Delta E_{relax,2}$ zerlegt werden. Dabei beschreiben die Terme $\Delta E_{relief,1}$ und $\Delta E_{relief,2}$ die Relaxation von Kristallorbitalen in der Nähe des Fermi-Levels und repräsentieren eine systemabhängige Eigenschaft die Pauli-Repulsion zwischen Fragmenten zu vermindern. Eine der exemplarischen Anwendungen dieser Methode ergründete das Adsorptionsverhalten

ⁱⁱDie Methode wird im Abschnitt A.1 vorgestellt und mit der pEDA verglichen.

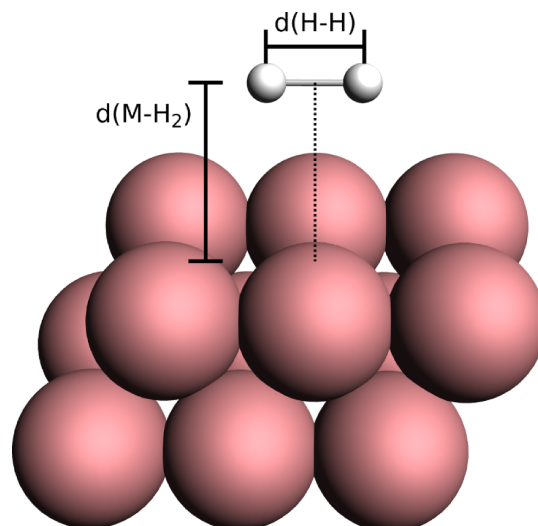


Abbildung 5.2.: Darstellung der H_2 -Adsorption auf den (001)-Oberflächen von Pd und Cu mit Angabe des H-H-Abstands $d(H-H)$ und dem Abstand des Wasserstoffmoleküls zur Brückenposition $d(M-H_2)$. (Farbtabelle: weiß - Wasserstoff, fleischfarben - Cu/Pd; Abbildung der Referenz [92] entnommen)

eines Wasserstoffmoleküls an den metallischen Oberflächen Cu(100) (4) und Pd(100) (5). Die Motivation besteht darin, eine Begründung dafür geben zu können, warum die dissoziative Adsorption von H_2 auf Kupfer eine Aktivierungsbarriere aufweist und auf Palladium nicht.

Die verwendeten Gitterparameter, welche zur Konstruktion der Metalloberflächen verwendet wurden sind $a(Cu)=3.61 \text{ \AA}$ und $a(Pd)=3.95 \text{ \AA}$. Die darauf basierenden (001)-Oberflächen wurden durch eine (2×3) -Superzelle mit zwei Atomlagen angenähert, welche lediglich 12 Metallatome beinhalten.ⁱⁱⁱ Das Adsorbat wird parallel zur Oberfläche über eine Brückenposition, welche mittig zwischen zwei Atompositionen der obersten Lage liegt, positioniert. (Abb. 5.2) Die Strukturdaten sind im Anhang in Tabelle C.4 vermerkt.

Der Abstand $d(M-H_2)$ wurde im Bereich von $2.0 a_0$ bis $6.0 a_0$ variiert und der Abstand $d(H-H)$ so gewählt, dass die erhaltene Struktur auf der Reaktionskoordinate der dissoziativen Adsorption liegt. Für die Dekomposition wurden Spin-beschränkte Fragmente angenommen. Sowohl die Fragmente als auch die Dekompositionsrechnung wurden mit dem triple- ζ -Basissatz TZ2P mit Verwendung der FC-Näherung und dem Austausch-Korrelations-Funktional BP86 durchgeführt. Relativistische Effekte wurden im Rahmen der ZORA-Näherung betrachtet. Da für beide Systeme metallische Oberflächen involviert sind, muss ebenfalls sichergestellt sein, dass die Beschreibung des reziproken Raums hinreichend gut ist. Dementsprechend wurde für beide Systeme eine Konvergenzstudie bezüglich des

ⁱⁱⁱDie genauen Gitterparameter und die verwendete Superzelle aus der Originalpublikation [69] sind nicht mehr bekannt,^[115] weshalb diese Werte so gut wie möglich angepasst wurden, bis eine akzeptable Übereinstimmung der Bindungsenergien erreicht wurde.

KSPACE-Parameters angefertigt. (Tabellen C.2 und C.3) Eine „harte“ Konvergenz ist dabei mit dem KSPACE-Parameter 10 erreicht.^{iv}

Die Ergebnisse der Philipsen-EDA und der pEDA sind in Abbildung 5.3-a in Form eines Diagramms dargestellt. Dabei wurden die Ergebnisse des Pd-Systems von den Ergebnissen des Cu-Systems abgezogen und lediglich die Differenzenergien gegen den Abstand $d(\text{M}-\text{H}_2)$ aufgetragen.

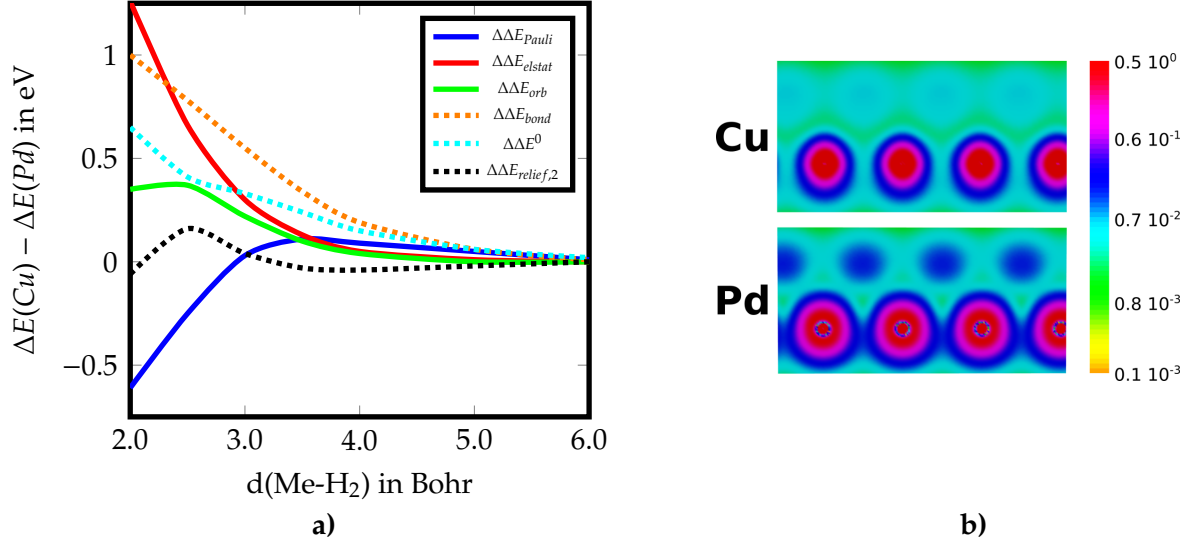


Abbildung 5.3.: **a)** Reproduktion der Ergebnisse der Philipsen-EDA (gestrichelte Kurven) einschließlich der nun berechenbaren pEDA-Terme (durchgezogene Kurven) für die Verbindungen 4 und 5. **b)** Darstellung einer Schnittebene der LDOS bei der Metalloberfläche im Energiebereich von E_{Fermi} bis $E_{\text{Fermi}} - 2 \text{ eV}$ durch die Brückenpositionen der einen Oberfläche und der darunter liegenden Atompositionen der anderen Oberflächen.

Die Ergebnisse beider Methoden liefern identische Werte für ΔE^0 und ΔE_{orb} , unterscheiden sich allerdings in der Dekomposition des ersten Terms in ΔE_{elstat} und ΔE_{Pauli} im Fall der pEDA und der Dekomposition von ΔE_{orb} in $\Delta E_{\text{relief},2}$ und $\Delta E_{\text{relax},2}$ im Falle der Philipsen-EDA. Philipsen und Baerends haben mit Hilfe der Differenz von $\Delta E_{\text{relief},2}$ der beiden Modellsysteme einen Interpretationsansatz zur Erklärung der Anwesenheit einer Aktivierungsbarriere für die dissoziative Adsorption von H_2 auf der Cu-Oberfläche erhalten. Die Differenzenergie $\Delta \Delta E_{\text{relief},2}$ zeigt, dass die Pd-Oberfläche eine größere Tendenz zur Verminderung der Pauli-Repulsion aufweist als es für die Cu-Oberfläche der Fall ist. Dies betrifft vor allem den Abstandsbereich für $d(\text{M}-\text{H}_2)$ von $2.0 a_0$ bis $3.0 a_0$, also im Bereich des Übergangszustandes der H_2 -Adsorption des Systems 4. Die Abwesenheit dieser stabilisierenden Wechselwirkung im Falle der Cu-Oberfläche führt zumindest anteilig zur Ausbildung einer Aktivierungsbarriere.

^{iv}Dies entspricht auch dem verwendeten KSPACE-Parameter von Philipsen und Baerends.^[69]

Die Ergebnisse der pEDA ergänzen das Bindungsbild beider Systeme um die Terme für die Pauli-Repulsion und die pseudo-klassische, elektrostatische Wechselwirkung. Der Verlauf von $\Delta\Delta E_{elstat}$ zeigt, dass für die Pd-Oberfläche eine attraktivere, ionische Wechselwirkung vorliegt als es für die Cu-Oberfläche der Fall ist. Dies sollte mit Hilfe der unterschiedlichen chemischen Eigenschaften der beteiligten Metallatome zu begründen sein. Dazu wurden die Elektronendichten beider Metall-Fragmente im Energieintervall von E_{Fermi} bis $E_{Fermi}-2$ eV berechnet und die Schnittflächen orthogonal zur Oberfläche durch die Brückenposition in der Abbildung 5.3-b dargestellt. Der stärker ausgeprägte, ionische Bindungscharakter kann im Falle der Pd-Oberfläche damit begründet werden, dass an der Brückenposition mehr Elektronendichte existiert. Dies lässt sich darauf zurückführen, dass das Cu-Atom eine abgeschlossene d-Schale besitzt, weshalb die Cu-Cu-Wechselwirkung der Oberfläche, welche die Elektronendichte an der Brückenposition beeinflusst, deutlich geringer ausfällt. Das Pd-Atom hat keine abgeschlossene d-Schale und besitzt somit die Möglichkeit langreichweitigere Bindungen aufzubauen. Die Erklärung der erhöhten elektrostatischen Wechselwirkung zwischen H_2 und der Pd-Oberfläche, gibt gleichzeitig ein Indiz zur Begründung der höheren Pauli-Repulsion in diesem System. Denn ist die Elektronendichte an der Brückenposition höher, so sind auch besetzte Kristallorbitale in diesem Raumbereich, welche zur Pauli-Repulsion beitragen. Da der Verlauf der Pauli-Repulsion und der pseudo-klassischen, elektrostatischen Wechselwirkung entlang des Reaktionspfades bis zum Bereich des Übergangszustandes unterschiedlich ist, wird zuerst die dissoziative Adsorption durch ionische Wechselwirkung im Falle der Pd-Oberfläche bevorzugt und erst bei kurzen $d(M-H_2)$ -Abständen kommt es zur Pauli-Repulsion. Somit zeigen die Ergebnisse der pEDA und der LDOS-Darstellungen, dass der Unterschied beider Oberflächen bezüglich der dissoziativen H_2 -Adsorption auf die Anwesenheit bzw. Abwesenheit von teilweise besetzten, diffusen d-Orbitalen der zugrunde liegenden Atome zurückgeführt werden kann.

5.2.2. CSOV

Cruz-Hernandez, Wilson und Sanz (HWS) haben die *Constrained Space Orbital Variation*^v (CSOV) Methode, ausgehend von der Analyse für Moleküle^[45], auf Berechnungen mit PBC erweitert.^[70] Damit wurde beinahe zeitgleich zur Veröffentlichung der Philipsen-EDA eine konkurrierende Energie-Dekompositionsmethode entwickelt, welche die Wechselwirkungsenergie ΔE_{int} in die Terme der sterischen Wechselwirkung E_{FC} , der inter-Fragment-Wechselwirkung E_{ct} und der intra-Fragment-Polarisation E_{pol} unterteilen kann. Die letzten beiden Terme können weiterhin bezüglich der Fragmente zerlegt werden, wodurch Aussagen über die energetische Stabilisierung durch Ladungstransfer zwischen den Fragmenten

^vDie Methode wird in Abschnitt A.2 vorgestellt und die resultierenden Energiet Terme mit denen der pEDA verglichen.

und über Fragment-Polarisation erhalten werden.

HWS verwendeten die CSOV zur Analyse der Adsorptionswechselwirkung zwischen einem CO-Molekül und der MgO(001)-Oberfläche (6). Dabei wurde ausgehend von der Kristallstruktur mit einer Gitterkonstanten von $a(\text{MgO}) = 4.25 \text{ \AA}$ eine Oberfläche mit 3 Lagen durch Schnitt entlang der (001)-Ebene erzeugt. Für die Atompositionen der obersten bzw. untersten Atomlage wurde eine Oberflächen-Rippelung eingeführt, welche die Sauerstoff-Atome um 0.001 \AA in die Oberfläche hinein und die Magnesiumatome um 0.001 \AA aus der Oberfläche heraus verschob. Davon ausgehend wurden drei unterschiedliche, quadratische Superzellen konstruiert (Abb. 5.4-links), welche Bedeckungsgrade Θ von $1/2$, $1/4$ und $1/8$ erlauben. Dabei ist Θ auf die Anzahl der Oberflächen-Mg-Atome bezogen. Das CO-Molekül wurde orthogonal zur Oberfläche^{vi} über einem 5-fach koordiniertem Mg positioniert. Die Bindungsabstände $d(\text{Mg-C})$ und $d(\text{C-O})$, auf welche HWS verweisen, wurden mit Hilfe des DFT-basierten Programms CRYSTAL unter Verwendungen des Austausch-Korrelations-Funktionalis B3LYP^[116–119] und Basissätzen mit triple- ζ Qualität ermittelt, ebenso wie die CSOV-Bindungsanalyse auch. Die resultierenden Abstände variierten für $d(\text{Mg-C})$ von 2.61 \AA bis 2.64 \AA und für $d(\text{C-O})$ von 1.125 \AA bis 1.127 \AA .^[120]

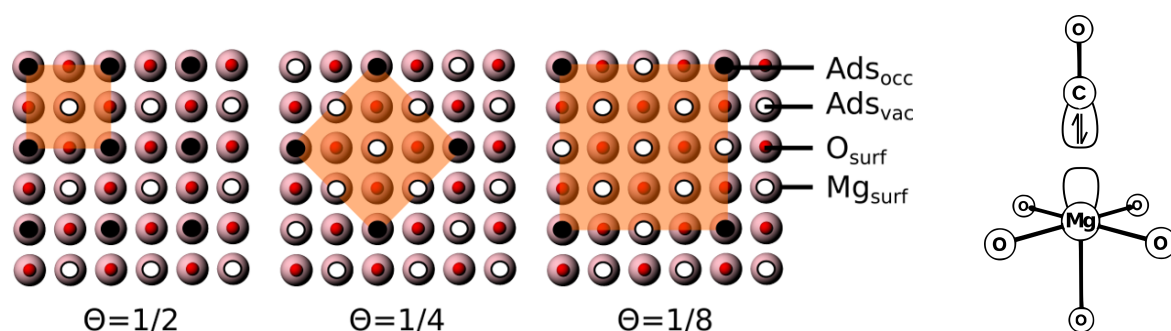


Abbildung 5.4.: Links: Darstellung der drei betrachteten Superzellen der MgO(001)-Oberfläche mit den besetzten (Ads_{occ}) und unbesetzten Adsorptionspositionen (Ads_{vac}). (Abbildungen der Referenz [92] entnommen) **Rechts:** Darstellung der verwendeten Fragmentierung während der pEDA. (Orangene Quadrate - Grenzen der Superzelle)

Zur Durchführung der pEDA wurden die Bindungsabstände für $d(\text{Mg-C})$ von 2.61 \AA und für $d(\text{C-O})$ von 1.125 \AA verwendet.^{vii} Dabei wurde der triple- ζ -Basisatz TZ2P unter Einbeziehung der FC-Näherung und das Austausch-Korrelations-Funktional PBE verwendet. Letzteres lässt sich damit begründen, dass im verwendeten Programmpaket noch keine Hybrid-Funktionale vorhanden sind. Somit ist eine Überschätzung der Wechselwirkungs-

^{vi}In der Referenz [70] wurden an beiden Oberflächen CO-Moleküle positioniert um durch Erhöhung der Symmetrie die Rechenzeit zu vermindern. In dieser Arbeit wurde darauf verzichtet.

^{vii}Die Strukturdaten der drei Superzellen sind in Tabelle C.5 angegeben.

energien, basierend auf einem GGA-Funktional, im Vergleich zu jenen unter Verwendung eines Hybrid-Functionals zu erwarten.

Auch wenn die MgO-Oberfläche ein Isolator ist, muss sichergestellt werden, dass für alle drei konstruierten Superzellen die Beschreibung des reziproken Raumes hinreichend gut ist. Dementsprechend wurden Konvergenzstudien bezüglich des KSPACE-Parameters durchgeführt und in Tabelle C.7 zusammengefasst. Basierend auf diesen Ergebnissen wurde für die Superzellen mit Bedeckungsgraden $\frac{1}{2}$ und $\frac{1}{4}$ ein KSPACE-Parameter von 4 und für den Bedeckungsgrad $\frac{1}{9}$ ein KSPACE-Parameter von 3 gewählt.

Die Fragmentierung wurde so gewählt, dass eine σ -Donor-Akzeptor-Wechselwirkung berechnet wird, wobei das CO-Fragment als Donor und die MgO(001)-Oberfläche als Akzeptor agiert. (Vgl. mit Abb. 5.4-rechts) Für diese Fragmentierung ist die Beschreibung mit abgeschlossenen Elektronenschalen für beide Fragmente hinreichend. Die Ergebnisse der CSOV und der pEDA für die drei Superzellen sind in Tabelle 5.4 zusammengefasst.

Tabelle 5.4.: Ergebnisse der pEDA und der CSOV für die drei betrachteten Superzellen des Systems **6**, welche Bedeckungsgrade von $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{4}$ und $\frac{1}{9}$ repräsentieren.

| Θ | CSOV ^a | | | | pEDA | | |
|--------------------|-------------------|---------------|---------------|--|---------------|---------------|---------------|
| | $\frac{1}{2}$ | $\frac{1}{4}$ | $\frac{1}{9}$ | | $\frac{1}{2}$ | $\frac{1}{4}$ | $\frac{1}{9}$ |
| BE | -13.5 | -13.9 | -13.5 | ΔE_{int} | -10.0 | -17.0 | -22.2 |
| | | | | ΔE_{Pauli} | 52.1 | 48.8 | 46.6 |
| | | | | ΔE_{elstat} | -34.5 | -39.7 | -42.3 |
| E_{FC} | 8.1 | 7.8 | 7.8 | $\Delta E_{Pauli} + \Delta E_{elstat}$ | 17.6 | 9.1 | 4.3 |
| E_{pol} | -3.4 | -3.3 | -4.1 | | | | |
| E_{ct} | -18.2 | -18.4 | -17.2 | | | | |
| $E_{pol} + E_{ct}$ | -21.6 | -21.7 | -21.3 | ΔE_{orb} | -27.6 | -26.1 | -26.4 |

^a Werte aus Referenz [70].

Die Ergebnisse beider Methoden befinden sich zwar in der gleichen Größenordnung, unterscheiden sich aber in einigen Aspekten. Während die Ergebnisse der pEDA eine Bedeckungsgradabhängigkeit der Gesamtwechselwirkungsenergie für die drei betrachteten Superzellen vorhersagt, ist der dazugehörige Energieterm der CSOV unabhängig davon. Der Trend, welcher für die pEDA erkennbar ist, zeigt, dass der absolute Beitrag der Bindungswechselwirkung für geringere Bedeckungsgrade größer ist. Dies wurde bereits experimentell von *Dohnalek et al.* bestimmt und mit der Verminderung der $\text{CO} \cdots \text{CO}$ -Repulsion bei geringeren Bedeckungsgraden begründet.^[121] Die Bedeckungsgradabhängigkeit der Ergebnisse der pEDA liegt auch für die Pauli-Repulsion und die pseudo-klassische, elektrostatische Wechselwirkung vor, wobei die Beträge beider Terme mit kleiner werdendem Θ auch kleiner werden. Dadurch wird auch die Summe aus beiden Termen, welche dem Energie-

term E_{FC} der CSOV entspricht, kleiner. Die Energieterme, welche mit Ladungstransfer und Fragment-Polarisation verknüpft sind, werden von beiden Methoden bedeckungsgradunabhängig beschrieben, wobei der absolute Betrag dieses Terms der pEDA zwischen 4.4 kJ mol^{-1} und 6.0 kJ mol^{-1} größer ist im Vergleich zu den analogen Termen der CSOV.

Die Unterschiede zwischen den Ergebnissen der CSOV und der pEDA für dieses System waren zu erwarten, da nicht nur methodische Differenzen zwischen beiden Verfahren vorliegen, sondern auch die Genauigkeit der quantenchemischen Rechnungen sich deutlich unterscheiden. Allein die Nutzung eines Hybrid-Funktional für die CSOV-Analyse und die Verwendung eines GGA-Funktional für die pEDA könnten diese Unterschiede erklären.

Um eine Aussage darüber treffen zu können, welche Methode beziehungsweise welche der quantenchemischen Simulationen „bessere“ Ergebnisse liefert, kann mit experimentellen oder quantenchemisch ermittelten Adsorptionsenergien verglichen werden. Bei letzterer Variante muss die Genauigkeit der Rechnung deutlich höher sein, als jene der zu vergleichenden Methoden. Hier haben *Boese* und *Sauer* sich mit der Adsorptionsenergie von CO auf MgO-Oberflächen in Form einer Clusterstudie beschäftigt, wobei CCSD(T)-Energien zur Berechnung genutzt wurden.^[122] Für einen Cluster, welcher einen Bedeckungsgrad von $\frac{1}{8}$ simuliert, wurde eine Adsorptionsenergie von 21 kJ mol^{-1} erhalten. Dieses Ergebnis lag lediglich 0.4 kJ mol^{-1} über der experimentellen Adsorptionsenergie, welche auf TPD-Experimenten basierte.^[121] Trotz dieser guten Übereinstimmung zwischen den pEDA-Ergebnissen und experimentellen Daten muss angenommen werden, dass die Genauigkeit der verwendeten DFT-Methode nicht überschätzt werden darf. Aber die Reproduktion der Abhängigkeit vom Bedeckungsgrad zeigt, dass die pEDA-Ergebnisse diesbezüglich genauer sind als die CSOV-Ergebnisse.

5.2.3. Cluster-Ansatz EDA

Eine Oberfläche in Form eines Clusters berechnen zu können, bietet die Möglichkeit alle bisher für molekulare Verbindungen erarbeiteten Methoden auch für ausgedehnte Systeme anwenden zu können. Dementsprechend ist die Anwendung der EDA und EDANOCV im Prinzip für Oberflächen-Adsorbat-Wechselwirkungen möglich. Fragwürdig bleibt jedoch, ob ein Cluster wirklich in der Lage ist ein unendlich ausgedehntes System zu beschreiben. Der Vergleich der EDA und pEDA gibt die Möglichkeit diese Frage zu beantworten. Dazu sollen zwei Arten von Bindungswechselwirkungen, die Donor-Akzeptor- und die *shared-electron*-Bindung, an einer Silizium(001)-Oberfläche untersucht werden.

- Donor-Akzeptor-Bindung: CO auf Si(001) (7)
- *shared-electron*-Bindung: C_2H_2 auf Si(001) (8)

Dass ein und die selbe Oberfläche beide Bindungsmodi unterstützen kann, begründet sich in den chemischen und strukturellen Eigenschaften der Oberfläche. Die rekonstruierte Struktur der (001)-Oberfläche eines Silizium-Kristalls lässt sich über folgendes Gedankenexperiment erklären.^{viii} Eine der stabilsten Modifikationen von kristallinem Silizium ist die Diamant-Struktur. Dabei ist jedes Si-Atom durch vier kovalente Bindungen zur nächsten Sphäre von Si-Atomen verknüpft. Durch fiktives Schneiden entlang der (001)-Kristallebene, wird eine Oberfläche erzeugt, welche in der obersten Lage aus zweifach-koordinierten Si-Atomen besteht. Diese besitzen zwei überschüssige Elektronen. Zur Minimierung der ungepaarten Elektronen und zur Stabilisierung der Oberfläche kommt es zur Ausbildung von Si-Si-Dimeren in der obersten Lage der Oberfläche, wodurch die Anzahl der ungepaarten Elektronen pro Atom formal auf eins sinkt. Um die Oberfläche weiter zu stabilisieren, kommt es zum *buckling* der Dimere, wobei eines der Si-Atome aus der Oberfläche heraus und das andere hinein verschoben wird. Dadurch kommt es zusätzlich zur Übertragung eines Elektrons vom unteren zum oberen Si-Atom, unter Ausbildung eines einsamen Elektronenpaares.^[125] Wird die Oberfläche lediglich durch ein Dimer in einer (2×1)-Superzelle konstruiert, kann angenommen werden, dass sich die einsamen Elektronenpaare zu nahe kommen. Durch den Übergang zu einer (2×2)-Superzelle können diese sich weiter aus dem Weg gehen, in dem benachbarte Dimere sich entgegengesetzt verzerren. Die experimentelle Struktur entspricht einer (4×2)-Superzelle.^[126, 127] (Vgl. Abb. 5.5)

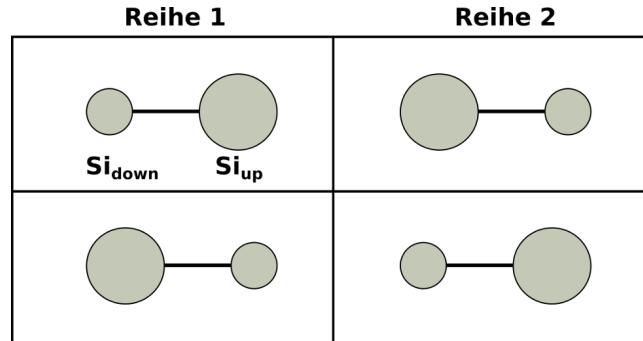


Abbildung 5.5.: Schematische Darstellung der obersten Atomlage einer rekonstruierten Silizium(001)-Oberfläche durch eine (4×2)-Superzelle.

Die Dimere der rekonstruierten Oberfläche bestehen aus einem Si-Atom, welches ein einsames Elektronenpaar trägt und im Folgenden als Si_{up} bezeichnet wird, und einem Si-Atom, welches formal ein leeres p-Orbital besitzt und im Folgenden als Si_{down} bezeichnet wird. Das Vorliegen derartiger Dimere erklärt, weshalb die Si(001)-Oberfläche sowohl mit

^{viii}Ein vergleichbarer Gedankengang, welcher auf die Regeln zur Rekonstruktion von Oberflächen von Duke zurück geführt werden kann,^[123] ist von Liu und Hoffmann in deren Veröffentlichung [124] vorgestellt worden.

Donor- als auch Akzeptor-Molekülen reagieren kann. Allerdings liegen derartige Donor-Akzeptor-Komplexe meist nur intermediär vor und es kommt zur dissoziativen Adsorption, wobei das Adsorbat in zwei Fragmente zerfällt und eines der Fragmente an ein benachbartes Si-Atom wandert. Ist dies das benachbarte Si-Atom eines Dimers, dann kann angenommen werden, dass das einsame Elektronenpaar innerhalb des Si-Si-Dimers aufgeteilt wird, wodurch beide Si-Atome ein ungepaartes Elektron zur Ausbildung einer *shared-electron*-Bindung aufweisen. Dabei untergeht das verzerrte Dimer eine strukturelle Veränderung, an dessen Ende beide Si-Atome auf der gleichen Höhe bezüglich der Oberfläche stehen.

Die beiden Systeme, 7 und 8, wurden mit Hilfe einer (4×2)-Superzelle der Si(001)-Oberfläche unter Verwendung von 6 Atomlagen dargestellt. Die zugrunde liegende Kristallstruktur wurde mit einer Gitterkonstanten von $a(\text{Si})=5.418 \text{ \AA}$ konstruiert.^[128] Die untere der beiden Oberflächen wurde mit 16 H-Atomen abgesättigt. Während der Geometrieoptimierung der sauberen Oberfläche und der Adsorptionsstrukturen 7 und 8 wurden die unteren beiden Atom-Lagen eingefroren, so dass für diesen Bereich formal die Kristallstruktur repräsentiert wird. Die Geometrieoptimierung wurde mit dem DFT-basierten Programm VASP (Version 5.2.12) unter Verwendung des Austausch-Korrelationsfunktionalis PBE durchgeführt. Dispersionseffekte wurden mit Hilfe des semiempirischen D3-Ansatzes von *Grimme et al.* unter Verwendung der vorgeschlagenen Dämpfungsfunktion von Becke-Johnson genähert (D3(BJ)). Als Basissatz wurden die PAW-Methode verwendet, wobei Funktionen bis zu einem Energiegrenzwert von 350 eV einbezogen wurden. Der reziproke Raum wurde mit Hilfe eines Γ -Punkt-zentrierten (4,2,1)-Gitters repräsentiert, welches entsprechend dem Monkhorst-Pack-Schema aufgebaut wurde. Die Atomkoordinaten der resultierenden Strukturen sind in den Tabellen C.8, C.11 und C.14 gegeben. Als Cluster wurde eine vierlagige Struktur gewählt, welche zwei Dimere einer Reihe repräsentieren, wobei die Si-Atom-Koordinaten der optimierten Strukturen der PBC-Rechnung entnommen wurde und die offenen Valenzen mit H-Atomen abgesättigt wurden. Die H-Atome wurden dabei entlang der ehemaligen Si-Si-Bindung mit einem Abstand von $d(\text{Si-H})=1.48 \text{ \AA}$ positioniert. Dies entspricht einem $\text{Si}_{15}\text{H}_{16}$ -Cluster. Die Atomkoordinaten sind in den Tabellen C.9, C.12 und C.15 gegeben.

Falls nicht anders erwähnt wurde die Berechnung der EDA und pEDA unter Verwendung des Austausch-Korrelationsfunktionalis PBE mit der Dispersionsnäherung D3(BJ), dem triple- ζ -Basissatz TZ2P inklusive der FC-Näherung und dem Acc-Parameter von 5 durchgeführt. Weiterhin wurde für die pEDA der KSPACE-Parameter für das System 7 auf 4^{ix} und für das System 8 auf 1 gesetzt.^x

^{ix}Die tabellierten Ergebnisse der dazugehörigen Konvergenzstudie sind in Tab. C.10 präsentiert.

^xFür System 8 muss für beide Fragmente ein Triplett-Zustand erzeugt werden, was derzeit nur für Rechnungen am Γ -Punkt möglich ist.

CO-Adsorption auf der Si(001)-Oberfläche Die quantenchemisch ermittelte Adsorptionsstruktur der PBC- und Cluster-Studie von System 7 ist in Abbildung 5.6 dargestellt.

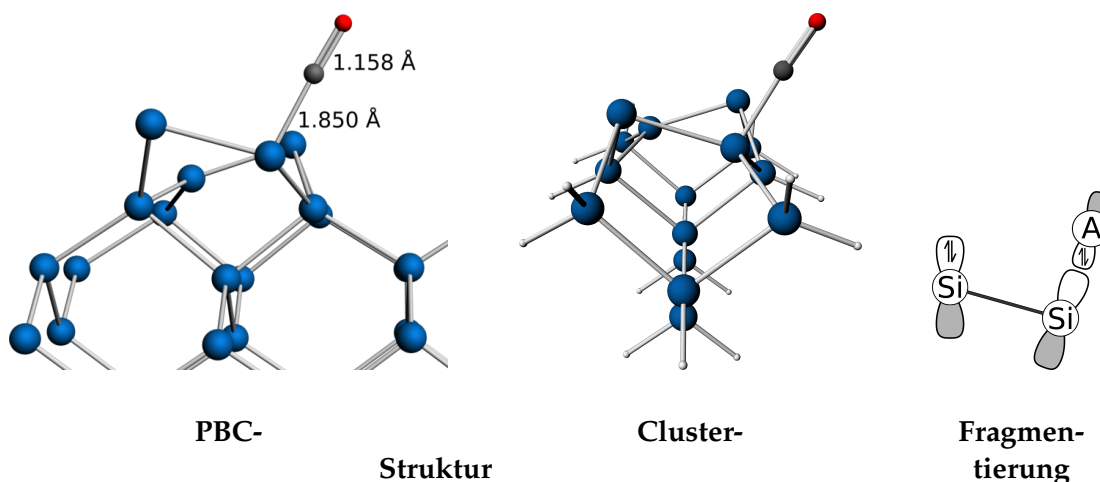


Abbildung 5.6.: **PBC:** Berechnete Adsorptionsstruktur von CO auf einer (4×2)-Superzelle der Si(001)-Oberfläche. **Cluster:** Berechnete Adsorptionsstruktur von CO auf dem Si₁₅H₁₆-Cluster. **Fragmentierung:** Verwendete Fragmentierung während der EDA und pEDA. (Farbtabelle: blau - Si, grau - C, rot - O; Abbildungen der Referenz [92] entnommen)

Durch die Donierung des einsamen Elektronenpaares des CO zum p-artigen Akzeptor-Orbital der Si-Oberfläche (vergleiche Abb. 5.7) kommt es zur Ausbildung einer Si-C-Bindung mit einem Abstand von $d(\text{Si-C}) = 1.850 \text{ \AA}$, wobei die C-O-Bindung um $0.03 \text{ \AA}^{\text{xi}}$ elongiert wird. Im Falle des CO beruht die Bindungsverlängerung auf der π -Akzeptor-Eigenschaft, wobei Elektronendichte der Si-Oberfläche in das π^* -Orbital des CO verschoben wird. Die Struktur der Oberfläche verändert sich durch die Adsorption des CO nur marginal.

Die niedrigsten unbesetzten Fragment-Orbitale der PBC- und der Cluster-Oberfläche unterscheiden sich bezogen auf ein Si-Si-Dimer nur wenig. Allerdings ist im Fall des tiefst-liegenden, unbesetzten Kristallorbitals (LUCO) zu erkennen, dass benachbarte Dimere ebenfalls zu diesem beitragen. Auch die energetische Lage des LUCOs und des tiefst-liegenden, unbesetzten Molekülorbitals (LUMO) unterscheiden sich maßgeblich. Dies lässt vermuten, dass die Ergebnisse der EDA und pEDA sich deutlich unterscheiden könnten. Zur Absicherung, ob eventuelle Diskrepanzen zwischen EDA und pEDA auf die Methode im Allgemeinen oder auf die Näherung im Zuge des Cluster-Ansatzes zurück zu führen ist, wurde der Cluster nicht nur mit der EDA sondern auch mit der pEDA analysiert. Dabei wurde die Zellkonstante so groß gewählt, dass Nachbarzellenwechselwirkungen ausgeschlossen werden können. Die Resultate sind in Tabelle 5.5 präsentiert.

^{xi}C-O-Bindungsabstand von freiem CO: $d(\text{C-O}) = 1.128 \text{ \AA}$.^[129]

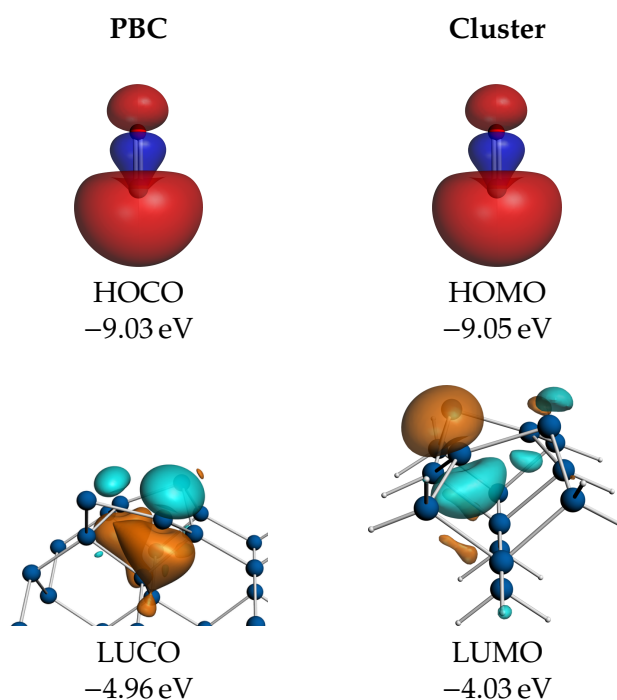


Abbildung 5.7.: Ausgewählte Fragment-Orbitale und deren Energieeigenwerte für die PBC- und Cluster-Struktur-Fragmente mit deren Eigenwerten. (Kontour-Wert: ± 0.05 ; Abbildungen der Referenz [92] entnommen)

Tabelle 5.5.: Ergebnisse der PBC- und Cluster-Studien für das System 7 mit Hilfe der pEDA und der EDA.^a

| | Cluster-Ansatz | | PBC-Ansatz |
|------------------------------|----------------|---------|------------|
| | EDA | pEDA | pEDA |
| ΔE_{int} | -106.8 | -105.7 | -113.5 |
| ΔE_{disp} | -7.6 | -7.6 | -10.7 |
| ΔE_{Pauli} | 838.7 | 836.7 | 855.1 |
| ΔE_{elstat}^b | -432.7 | -432.7 | -440.7 |
| | (46.1%) | (46.3%) | (46.0%) |
| ΔE_{orb}^b | -505.2 | -502.2 | -517.3 |
| | (53.9%) | (53.7%) | (54.0%) |
| $\Delta E_{prep}(\text{CO})$ | 2.4 | 2.4 | 2.4 |
| $\Delta E_{prep}(\text{Si})$ | 3.8 | 4.7 | 11.3 |
| ΔE_{bond} | -100.5 | -98.7 | -99.9 |

^a Aufgrund von Konvergenzgründen wurde der Acc-Parameter auf 6 gesetzt.

^b In Klammern ist der relative Anteil an der attraktiven Wechselwirkung ($\Delta E_{elstat} + \Delta E_{orb}$) gegeben.

Wie zu erwarten war, sind die Ergebnisse der Bindungsanalysen der Cluster-Struktur mit Hilfe der pEDA und EDA nahezu identisch, wobei die Abweichungen kleiner als 3.0 kJ mol^{-1} sind. Im folgenden Vergleich der PBC- und Cluster-Bindungsanalyse werden die Energiewerte der Cluster-Ansatz-EDA als Referenz verwendet. Wird die Bindungsenergie des PBC- und des Cluster-Ansatzes verglichen, ist der energetische Unterschied im Bereich von 1 kJ mol^{-1} . Allerdings unterscheiden sich die restlichen Terme der Bindungsanalyse deutlich, was hauptsächlich auf die Beschreibung der Oberfläche als Cluster oder als PBC-Struktur zurück zu führen ist. Diese Vermutung wird von einer Präparationsenergiedifferenz $\Delta\Delta E_{\text{prep}}(\text{Si})$ von 7.5 kJ mol^{-1} unterstützt. Daraus resultierend ist die Pauli-Repulsion um 16.4 kJ mol^{-1} größer, die elektrostatische Wechselwirkung um 8.0 kJ mol^{-1} kleiner und die Orbitalrelaxation ebenfalls um 12.1 kJ mol^{-1} kleiner. Werden diese Änderungen allerdings nicht mit absoluten sondern mit relativen Werten angegeben, unterscheiden sich die Ergebnisse lediglich um maximal 2 %. Bezüglich des Bindungscharakters geben beide Ansätze das gleiche Bild.

C₂H₂ auf der Si(001)-Oberfläche Die quantenchemisch ermittelten Adsorptionsstrukturen mit Hilfe des PBC- und Cluster-Ansatzes von System 8 sind in Abbildung 5.8 dargestellt.

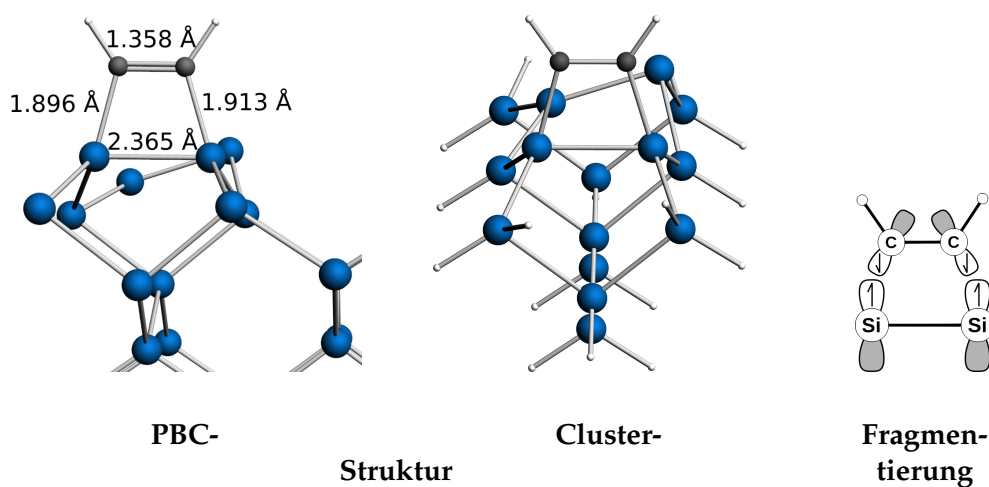


Abbildung 5.8.: **PBC:** Berechnete Adsorptionsstruktur von C₂H₂ auf einer (4x2)-Superzelle der Si(001)-Oberfläche. **Cluster:** Berechnete Adsorptionsstruktur von C₂H₂ auf dem Si₁₅H₁₆-Cluster. **Fragmentierung:** Verwendete Fragmentierung während der EDA und pEDA. (Farbtabelle: blau - Si, grau - C, weiß - H; Abbildungen der Referenz [92] entnommen)

Durch das Aufbrechen einer der π -Bindungen des Ethin-Moleküls kommt es zu einer strukturellen Änderung des Fragments, wobei die Linearität aufgehoben wird und es zur Abwinkelung der CH-Bindungen kommt. Dadurch ähnelt das Ethin-Fragment viel mehr

einem Ethen-Molekül, was auch an den Bindungslängen erkennbar ist: $d(\text{C-C})=1.358 \text{ \AA}$ (typische C-C-Doppelbindung: 1.32 \AA ^[129]). Die strukturelle Änderung des Ethin-Fragments legt nahe, dieses in einem Triplett-Zustand anzunehmen. Dabei ist das ehemalige π - und π^* -Orbital des C_2H_2 -Fragments jeweils mit einem Elektron besetzt. Auch das beteiligte Si-Si-Dimer verändert sich deutlich, wobei aus einem verzerrten Dimer mit einem Si_{up} und einem Si_{down} ein planares Dimer, bezogen auf die Oberflächen-Ebene, wird. Dadurch wird das ehemalige einsame Elektronenpaar wieder zwischen beiden Si-Atomen aufgeteilt und auch dieses Fragment kann in einem Triplett-Zustand repräsentiert werden. Die einfach besetzten Fragment-Orbitale sind in Abbildung 5.9 dargestellt.

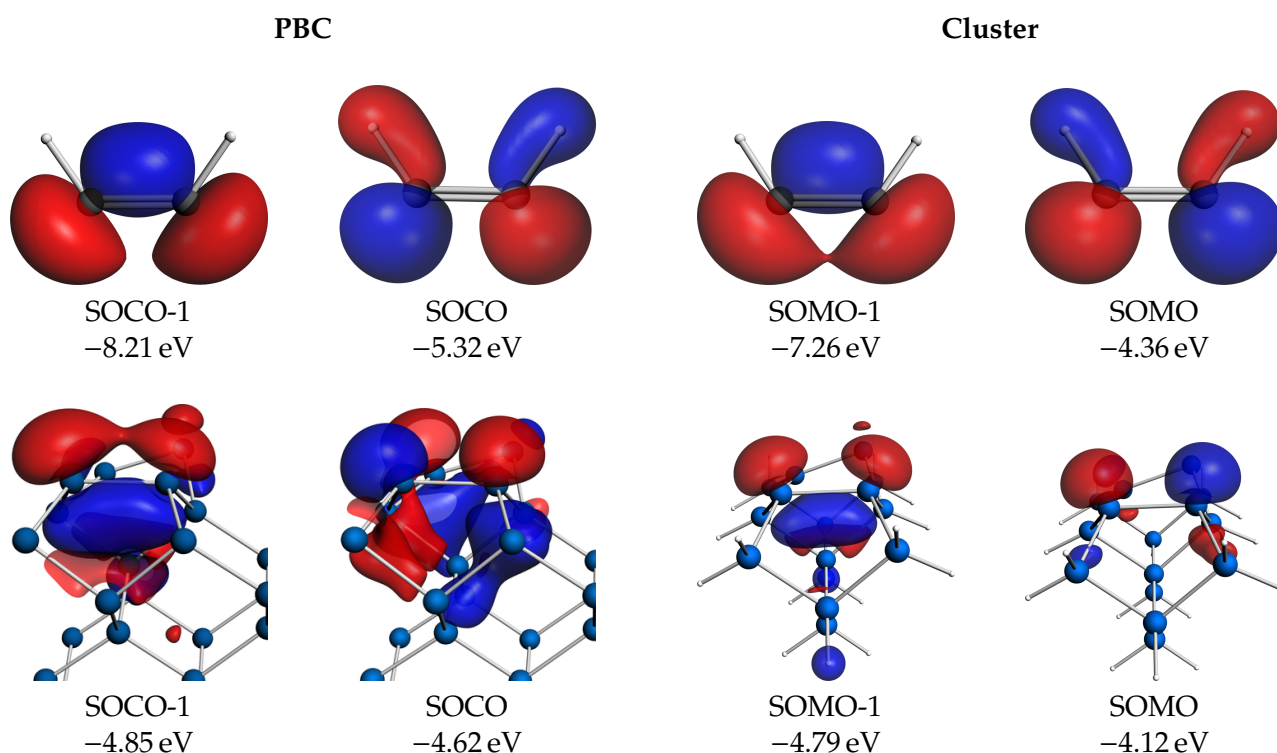


Abbildung 5.9.: Darstellung ausgewählter, einfach-besetzter Kristallorbitale (engl.: *singly occupied crystal orbital*, SOCO) und einfach-besetzter Molekülorbitale (engl.: *singly occupied molecular orbital*, SOMO) und deren Energieeigenwerte für die PBC- und Cluster-Struktur-Fragmente. (Kontour-Wert: ± 0.05 ; Abbildungen der Referenz [92] entnommen)

Im Gegensatz zu den Fragmentorbitalen der Verbindung 7 zeigen sich für Verbindung 8 sowohl für das Adsorbat als auch für die Oberfläche deutliche Unterschiede zwischen dem PBC- und dem Cluster-Ansatz. Besonders auffällig ist, dass das SOCO-1 im Gegensatz zum SOMO-1 eine deutliche Asymmetrie der Beteiligung der beiden Si-Atome eines Dimers aufweist. Dies kann sowohl auf den unrelaxierten, Spin-unbeschränkten Ansatz als auch auf das Fehlen der nächsten Dimerreihe zurückgeführt werden. Diese Asymmetrie kann auch in der Adsorptionsstruktur erkannt werden, wobei hier die beiden Si-C-Bindungen

sich um 0.017 Å unterscheiden. Auch die Eigenwerte der Fragmentorbitale unterscheiden sich, wobei für das Ethinfragment zumindest der Energieunterschied zwischen den beiden einfach besetzten Orbitalen konstant bleibt. Für die Si-Oberfläche ist dies jedoch nicht mehr der Fall, hier ist der energetische Unterschied für den PBC-Ansatz 0.23 eV und für den Cluster-Ansatz 0.67 eV.

Zur Absicherung, ob eventuelle Diskrepanzen zwischen EDA und pEDA auf die Methode im Allgemeinen oder auf die Näherung im Zuge des Cluster-Ansatzes zurück zu führen sind, wurde der Cluster nicht nur mit der EDA sondern auch mit der pEDA analysiert. Dabei wurden die Zellkonstante so groß gewählt wurden, dass die Nachbarzellenwechselwirkungen ausgeschlossen werden können. Die Resultate sind in Tabelle 5.6 präsentiert.

Tabelle 5.6.: Ergebnisse der PBC- und Cluster-Studien für das System **8** mit Hilfe der pEDA und der EDA.

| | Cluster-Ansatz | | PBC-Ansatz |
|--------------------------------|----------------|---------|------------|
| | EDA | pEDA | pEDA |
| ΔE_{int} | -707.5 | -688.6 | -667.5 |
| ΔE_{disp} | -11.3 | -11.3 | -12.2 |
| ΔE_{Pauli} | 1440.9 | 1302.4 | 1308.3 |
| ΔE_{elstat}^a | -905.3 | -855.2 | -821.2 |
| | (42.4%) | (43.2%) | (41.8%) |
| ΔE_{orb}^a | -1231.7 | -1124.5 | -1142.4 |
| | (57.6%) | (56.8%) | (58.2%) |
| $\Delta E_{prep}(C_2H_2)$ | 501.3 | 364.2 | 364.4 |
| $\Delta E_{spin-flip}(C_2H_2)$ | -123.6 | - | - |
| $\Delta E_{prep}(Si)$ | 60.5 | 30.4 | 5.7 |
| $\Delta E_{spin-flip}(Si)$ | -31.3 | - | - |
| ΔE_{bond} | -300.6 | -294.0 | -297.4 |

^a In Klammern ist der relative Anteil an der attraktiven Wechselwirkung ($\Delta E_{elstat} + \Delta E_{orb}$) gegeben.

Die Ergebnisse der Bindungsanalysen der Cluster-Struktur mit Hilfe der pEDA und EDA unterscheiden sich deutlich. Wie schon für die molekularen Verbindungen Ethan, Ethen und Ethin gezeigt, unterscheiden sich die Ergebnisse der EDA und pEDA für derartige Systeme drastisch. In diesem Fall sind die Differenzen der Wechselwirkungsenergien 18.9 kJ mol⁻¹, der Pauli-Repulsion 138.5 kJ mol⁻¹, der elektrostatische Wechselwirkung 50.1 kJ mol⁻¹ und der Orbitalrelaxation 107.2 kJ mol⁻¹. Dabei sind die absoluten Energiebeiträge für die pEDA immer kleiner als jene der EDA. Analog zu den molekularen Verbindungen kann die Be-

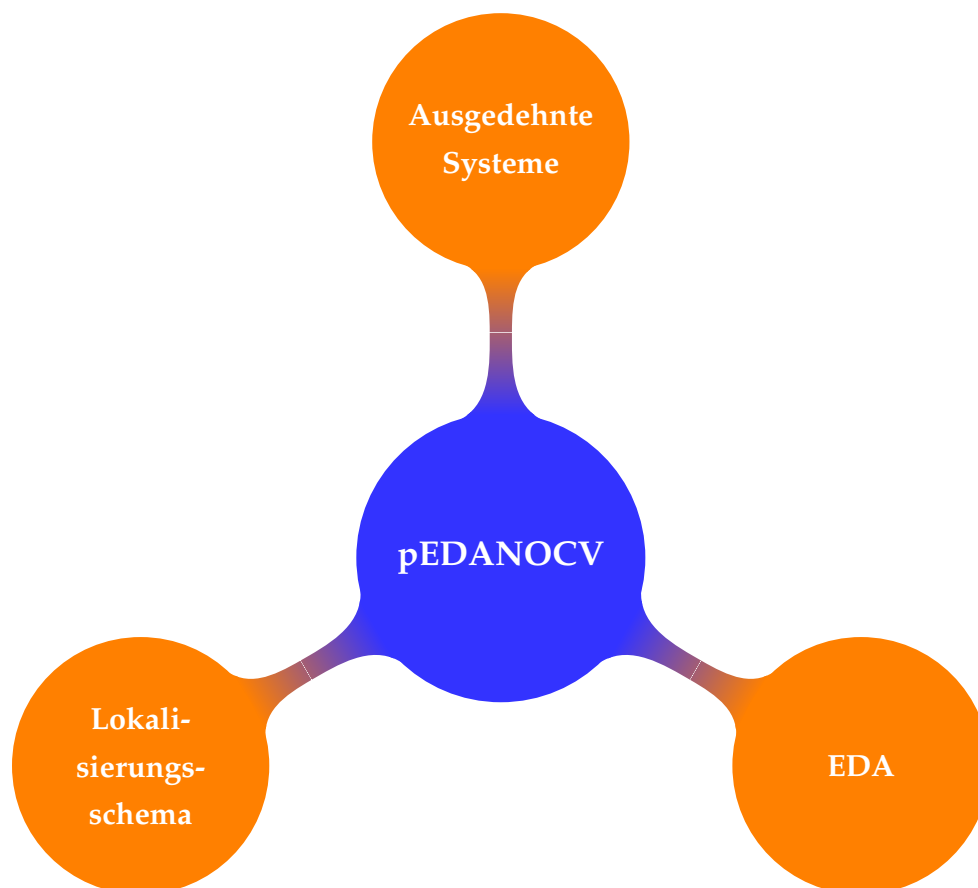
hauptung aufgestellt werden, dass der ausschlaggebende Unterschied die Beschreibung der Fragmente mit relaxierten oder unrelaxierten, Spin-unbeschränkten Wellenfunktionen ist. Die relaxierte Variante repräsentiert dabei die Bindungssituation besser und führt somit zu kleineren Energiebeiträgen. Erstaunlicherweise unterscheiden sich auch für dieses System die relativen Beiträge der attraktiven Bindungswechselwirkung kaum, was die eigentliche Beschreibung des Bindungscharakters, nämlich als hauptsächlich kovalente Wechselwirkung, unverändert lässt.

Im folgenden Vergleich der PBC- und Cluster-Bindungsanalyse werden die Energiewerte der Cluster-Ansatz-pEDA als Referenz verwendet. Wird die Bindungsenergie des PBC- und des Cluster-Ansatzes verglichen, ist der energetische Unterschied im Bereich von 3.4 kJ mol^{-1} . Allerdings unterscheiden sich die restlichen Terme der Bindungsanalyse deutlicher, was erneut auf die Beschreibung der Oberfläche als Cluster oder als PBC-Struktur zurück zu führen ist. Diese Vermutung wird von einer Präparationsenergiedifferenz $\Delta\Delta E_{prep}(Si)$ von 24.7 kJ mol^{-1} unterstützt. Daraus resultiert eine elektronische Diskrepanz, welche bewirkt, dass die Pauli-Repulsion um 5.9 kJ mol^{-1} größer wird, die elektrostatische Wechselwirkung um 34.0 kJ mol^{-1} ansteigt und die Orbitalrelaxation um 17.9 kJ mol^{-1} sinkt. Diese Unterschiede zeigen, dass eine PBC-Simulation notwendig ist um die Ergebnisse quantitativ diskutieren zu können.

Was bisher für beide Systeme, 7 und 8, vernachlässigt wurde, ist die Möglichkeit der Ausnutzung von irreduziblen Repräsentationen oder der EDANOCV zur Dekomposition des Orbitalrelaxationsterms für den Cluster-Ansatz. Dadurch können genauere Aussagen über σ -symmetrische Wechselwirkungen oder Rückdonierungsverhalten formuliert werden. Dieses Defizit, aus Sicht des PBC-Ansatzes, würde zur Wahl der schlechteren Beschreibung von ausgedehnten Systemen als Cluster führen.

Teil II.

Erweiterung des EDANOCV Schemas zur Analyse periodischer Systeme



Der dritte Teil dieser Dissertation beschäftigt sich mit der EDANOCV und der Erweiterung für Rechnungen mit periodischen Randbedingungen (pEDANOCV). Dabei wird zunächst im Kapitel 6 die Implementierung der *transition-state*- und der *natural orbitals for chemical valence*-Methoden in das Programmpaket ADF-BAND vorgestellt. Anschließend werden in den Kapiteln 7 und 8 Konvergenzstudien bezüglich wechselnder Basissätze, der Verwendung der FC-Näherung und der Genauigkeit des Integrationsgrids für molekulare und ausgedehnte Verbindungen präsentiert, welche die Belastbarkeit der Methode demonstrieren. Weiterhin werden im Kapitel 8 Anwendungsbeispiele ausgedehnter zwei- und dreidimensionaler Systeme vorgestellt, welche mit Hilfe der neu erarbeiteten Methoden analysiert werden.

6. Implementierung der pEDANOCV

Sowohl die pEDANOCV, welche im Rahmen dieser Arbeit vorgestellt wird, als auch die EDANOCV basieren auf zwei Methoden: (i) die *natural orbitals for chemical valence* (NOCV) Methode und (ii) die *transition state* (TS) Methode. Beide erfordern Kenntnis über die intermediäre Wellenfunktion Ψ^0 und die relaxierte Wellenfunktion Ψ_{AB} . Da die pEDANOCV lediglich für Rechnungen am Γ -Punkt erarbeitet wurde, kann für die folgende Diskussion der Index der \mathbf{k} -Punkte im reziproken Raum vernachlässigt werden. Diese Beschränkung beruht darauf, dass sich die Anzahl der pEDANOCV-Ergebnisse entsprechend der Zahl an \mathbf{k} -Punkten vervielfacht. Trotzdem ist die Durchführung der pEDANOCV am Γ -Punkt erstrebenswert, da die Ergebnisse somit auf Rechnungen mit PBC beruhen und angenommen werden kann, dass die Vergrößerung der betrachteten Superzelle indirekt eine Konvergenz des reziproken Raums nach sich zieht. Auch die Unterteilung in Real- und Imaginärteil sowie Spinanteile werden der Übersichtlichkeit halber vernachlässigt.

$$\Psi^0 = \{\lambda_i\} = \left\{ \sum_{i=1}^{nbas} c_{i\mu}^0 \phi_{\mu}^{VOC} \right\} = \mathbb{C}^{VOC/FOC3} \{ \phi_{\mu}^{VOC} \} \quad (6.1)$$

$$\Psi_{AB} = \{\chi_i\} = \left\{ \sum_{i=1}^{nbas} c_{i\mu,AB} \phi_{\mu}^{VOC} \right\} = \mathbb{C}^{VOC/AB} \{ \phi_{\mu}^{VOC} \} \quad (6.2)$$

Hier ist $c_{i\mu}^0$ ein Element der Koeffizientenmatrix $\mathbb{C}^{VOC/FOC3}$, welche die VOC-Basis $\{\phi_{\mu}^{VOC}\}$ in die Basis der orthogonalisierten Fragmentorbitale $\{\lambda_i\}$ umwandelt. Die Matrixelemente $c_{i\mu,AB}$ gehören zur Koeffizientenmatrix $\mathbb{C}^{VOC/AB}$, welche die VOC-Basis in die Basis der Kristallorbitale $\{\chi_i\}$ des relaxierten Systems umwandelt. Für die NOCV-Methode ist es allerdings essentiell, dass beide Wellenfunktionen in der Basis der orthogonalisierten Fragmentorbitale $\{\lambda_i\}$ repräsentiert wird. Dies wird durch eine unitäre Transformation, also Multiplikation mit der Einheitsmatrix, erreicht.

$$\mathbb{1} = \left(\mathbb{C}^{VOC/FOC3} \right)^{-1} \mathbb{C}^{VOC/FOC3} \quad (6.3)$$

Mit dem Ausdruck in Gleichung 6.3 werden die Gleichungen 6.1 und 6.2 wie folgt erweitert:

$$\begin{aligned}
\{\lambda_i\} &= \mathbb{C}^{VOC/FOC3} \mathbb{1} \{\phi_\mu^{VOC}\} \\
&= \mathbb{C}^{VOC/FOC3} \left(\mathbb{C}^{VOC/FOC3} \right)^{-1} \mathbb{C}^{VOC/FOC3} \{\phi_\mu^{VOC}\} \\
&= \mathbb{C}^{VOC/FOC3} \left(\mathbb{C}^{VOC/FOC3} \right)^{-1} \{\lambda_i\} \\
&= \mathbb{1} \{\lambda_i\} = \mathbb{C}^{FOC3/FOC3} \{\lambda_i\}
\end{aligned} \tag{6.4}$$

$$\begin{aligned}
\{\chi_i\} &= \mathbb{C}^{VOC/AB} \mathbb{1} \{\phi_\mu^{VOC}\} \\
&= \mathbb{C}^{VOC/AB} \left(\mathbb{C}^{VOC/FOC3} \right)^{-1} \mathbb{C}^{VOC/FOC3} \{\phi_\mu^{VOC}\} \\
&= \mathbb{C}^{VOC/AB} \left(\mathbb{C}^{VOC/FOC3} \right)^{-1} \{\lambda_i\} = \mathbb{C}^{FOC3/AB} \{\lambda_i\}
\end{aligned} \tag{6.5}$$

Die so dargestellten Koeffizientenmatrizen $\mathbb{C}^{FOC3/FOC3}$ und $\mathbb{C}^{FOC3/AB}$ beinhalten die Koeffizienten $c_{i\mu}^{0'}$ und $c'_{i\mu,AB}$. Diese werden genutzt um die Dichtematrizen des intermediären Zustands \mathbb{P}^0 , mit den Dichtematrixelementen $P_{\mu\nu}^0$, und des relaxierten Zustands \mathbb{P}_{AB} , mit den Dichtematrixelementen $P_{\mu\nu,AB}$, zu konstruieren.

$$P_{\mu\nu}^0 = \sum_i^{nbas} occup_i^0 \sum_\mu^{nbas} \sum_\nu^{nbas} (c_{i\mu}^{0'})^* c_{i\nu}^{0'} \tag{6.6}$$

$$P_{\mu\nu,AB} = \sum_i^{nbas} occup_{i,AB} \sum_\mu^{nbas} \sum_\nu^{nbas} (c'_{i\mu})^* c'_{i\nu} \tag{6.7}$$

Dabei geben die Vektoren $occup^0$ und $occup_{AB}$ die Besetzungszahlen der einzelnen COs an. Die Dichtematrizen enthalten also lediglich Informationen über die besetzten COs. Ausgehend von den beiden Dichtematrizen bzw. deren Elementen können nun die Elektronendichten ρ^0 und ρ_{AB} in der Basis der orthogonalisierten Fragmentorbitale $\{\lambda_\mu\}$ berechnet werden.

$$\rho^0(\mathbf{r}) = \sum_\mu^{nbas} \sum_\nu^{nbas} P_{\mu\nu}^0 (\lambda_\mu(\mathbf{r}))^* \lambda_\nu(\mathbf{r}) \tag{6.8}$$

$$\rho_{AB}(\mathbf{r}) = \sum_\mu^{nbas} \sum_\nu^{nbas} P_{\mu\nu,AB} (\lambda_\mu(\mathbf{r}))^* \lambda_\nu(\mathbf{r}) \tag{6.9}$$

Mit Hilfe der Elektronendichten wird die Deformationsdichte $\Delta\rho$ und mittels der bei-

II. Erweiterung des EDANOCV Schemas zur Analyse periodischer Systeme

den Dichtematrizen die Deformationsdichtematrix $\Delta\mathbb{P}$ beschrieben.

$$\Delta\rho = \rho_{AB} - \rho^0 \quad (6.10)$$

$$\Delta\mathbb{P} = \mathbb{P}_{AB} - \mathbb{P}^0 \quad (6.11)$$

Die NOCV Methode Die NOCV Methode beruht ausschließlich auf der Deformationsdichtematrix $\Delta\mathbb{P}$ in der Basis der orthogonalisierten Fragmentorbitale $\{\lambda_\mu\}$. Nun wird nach jener Matrix \mathbb{C}^{NOCV} gesucht, welche $\Delta\mathbb{P}$ diagonalisiert.

$$\Delta\mathbb{P}^{diag} = \left(\mathbb{C}^{FOC3/NOCV}\right)^\dagger \Delta\mathbb{P} \mathbb{C}^{FOC3/NOCV} \quad (6.12)$$

Die Koeffizientenmatrix $\mathbb{C}^{FOC3/NOCV}$ enthält dabei die Koeffizienten $c_{i\mu}^{NOCV}$, welche die NOCV Orbitale ψ_i in der Basis $\{\lambda_\mu\}$ beschreiben.

$$\psi_i = \sum_{\mu}^{nbas} c_{i\mu} \lambda_\mu \quad (6.13)$$

Die Diagonalelemente der Matrix $\Delta\mathbb{P}^{diag}$, welche im folgenden als NOCV Eigenwerte ν_i bezeichnet werden, geben die Möglichkeit Paare von NOCV Orbitalen zu identifizieren, da immer zwei identische Eigenwerte ν_{+i} und ν_{-i} mit entgegengesetztem Vorzeichen existieren. Dabei wird ein NOCV Orbital, welches aus Zuständen der intermediären Wellenfunktion aufgebaut wird, mit einem NOCV Orbital, welches Zustände der relaxierten Wellenfunktion beschreibt, verbunden. Mit Hilfe jener Orbitale kann eine NOCV Deformationsdichte $\Delta\rho_i^{NOCV}$ ermittelt werden, welche den Elektronenfluss beschreibt, der durch die Ausbildung von Bindungswechselwirkungen durchgeführt wird. Dabei kann der Betrag des NOCV Eigenwertes $|\nu_i|$ als ein Maß für die Menge der verschobenen Elektronen diskutiert werden.

$$\Delta\rho = \sum_i^{nbas/2} \Delta\rho_i^{NOCV} = \sum_i^{nbas/2} |\nu_i| \left[|\psi_{+i}^{NOCV}|^2 - |\psi_{-i}^{NOCV}|^2 \right] \quad (6.14)$$

Die Summe aller NOCV Deformationsdichten muss wiederum der in Gleichung 6.10 erwähnten Deformationsdichte $\Delta\rho$ entsprechen.

Die TS Methode Die TS Methode betrachtet nicht nur die Deformationsdichtematrix $\Delta\mathbb{P}$ sondern auch die Fock-Matrix des Übergangszustandes \mathbb{F}^{TS} . Die generelle Form einer Fock-Matrix wurde im Kapitel 2 in Gleichung 2.15 vorgestellt und kann allgemein als Summe der kinetischen und der potentiellen Energien des Systems beschrieben werden. Zur Berechnung von \mathbb{F}^{TS} ist die Kenntnis über drei Elektronendichten notwendig: ρ^0 (Gl. 6.8), ρ_{AB} (Gl. 6.9)

und ρ^{TS} . Dabei beschreibt ρ^{TS} den Mittelpunkt des Übergangs von ρ^0 zu ρ_{AB} .

$$\rho^{TS} = \rho^0 + \frac{1}{2}\Delta\rho \quad (6.15)$$

Nun berechnet sich \mathbb{F}^{TS} als gewichtete Summe der Fock-Matrizen der drei Elektronendichten.

$$\mathbb{F}^{TS} = \frac{1}{6}\mathbb{F}[\rho^0] + \frac{2}{3}\mathbb{F}[\rho^{TS}] + \frac{1}{6}\mathbb{F}[\rho_{AB}] \quad (6.16)$$

Werden nun die einzelnen Matrixelemente der Deformationsdichtematrix $\Delta\mathbb{P}$ und der Fock-Matrix \mathbb{F}^{TS} , welche in der Repräsentation der VOC-Basis $\{\phi_\mu^{VOC}\}$ vorliegen, miteinander multipliziert und aufsummiert, dann entspricht die resultierende Energie der Energiedifferenz zwischen den beiden Zuständen, in diesem Fall also ΔE_{orb} . Da alle benötigten Fockmatrizen auch als Summe der kinetischen und potentiellen Energie dargestellt sind, kann ΔE_{orb} auch in die Anteile der Änderung der kinetischen Energie ΔT_{orb} und der potentiellen Energie ΔV_{orb} untergliedert werden.

$$\Delta E_{orb} = \sum_{\mu} \sum_{\nu}^{nbas} \Delta P_{\mu\nu} F_{\mu\nu}^{TS} = \sum_{\mu} \sum_{\nu}^{nbas} \Delta P_{\mu\nu} T_{\mu\nu}^{TS} + \sum_{\mu} \sum_{\nu}^{nbas} \Delta P_{\mu\nu} V_{\mu\nu}^{TS} = \Delta T_{orb} + \Delta V_{orb} \quad (6.17)$$

Verbindung der TS und NOCV Methode Die Deformationsdichte- und Fock-Matrix in Gleichung 6.17 werden in der VOC-Basis $\{\phi_\mu^{VOC}\}$ dargestellt und können mit Hilfe der Koeffizientenmatrizen $\mathbb{C}^{VOC/FOC3}$ und $\mathbb{C}^{FOC3/NOCV}$ in die Basis der NOCV Orbitale überführt werden.

$$\mathbb{F}^{TS,NOCV} = \left(\mathbb{C}^{FOC3/NOCV}\right)^\dagger \left(\mathbb{C}^{VOC/FOC3}\right)^\dagger \Delta\mathbb{F}^{TS} \mathbb{C}^{VOC/FOC3} \mathbb{C}^{FOC3/NOCV} \quad (6.18)$$

$$\Delta\mathbb{P}^{diag} = \left(\mathbb{C}^{FOC3/NOCV}\right)^\dagger \left(\mathbb{C}^{VOC/FOC3}\right)^\dagger \Delta\mathbb{P} \mathbb{C}^{VOC/FOC3} \mathbb{C}^{FOC3/NOCV} \quad (6.19)$$

Werden diese Matrizen in Gleichung 6.17 eingesetzt, vereinfacht sich der Ausdruck aufgrund der mathematischen Eigenschaften einer Diagonalmatrix wie folgt:

$$\Delta E_{orb} = Tr\left(\Delta\mathbb{P}^{diag} \mathbb{F}^{TS,NOCV}\right) \quad (6.20)$$

Wird weiterhin die Paarung der NOCV Orbitale +i und -i beachtet, kann für jede NOCV Deformationsdichte ein Energiebeitrag ermittelt werden.

$$\Delta E_{orb} = \sum_i^{NOCV} \Delta E_i^{NOCV} = \sum_i^{NOCV} |v_i| \left[F_{+i}^{TS,NOCV} - F_{-i}^{TS,NOCV} \right] \quad (6.21)$$

Bis hier hin entspricht die pEDANOCV, für Rechnungen mit PBC, exakt der EDANOCV für Moleküle, lediglich die zu Grunde liegenden Basisfunktionen unterscheiden sich. Um

II. Erweiterung des EDANOCV Schemas zur Analyse periodischer Systeme

ein neues Mittel zur Klassifizierung der Art des Elektronenflusses zu erhalten, soll nicht nur der Gesamtenergiebeitrag einer NOCV Deformationsdichte berechnet werden, sondern auch der Beitrag der kinetischen und potentiellen Energie, welche analog zu Gleichung 6.21 berechnet werden können. Dabei gilt, dass die Summe aus ΔT_i^{NOCV} und ΔV_i^{NOCV} dem Gesamtenergiebeitrag entspricht.

Die pEDANOPR Methode Die pEDANOCV Methode hat zum Ziel den Orbitalrelaxationsbeitrag in Einzelbeiträge zu unterteilen. Dabei basiert diese Methode auf der Darstellung der Deformationsdichte- und Fock-Matrizen in der Basis der NOCV Orbitale, welche wiederum in der Basis der orthogonalisierten Fragmentorbitale beschrieben werden. Während der Berechnung der pEDA gibt es allerdings neben dem relaxierten Zustand auch den nicht-orthogonalisierten Fragmentzustand, welcher mit dem intermediären Zustand verbunden werden kann. Somit sollte es möglich sein die pEDANOCV auf die Berechnung des Pauli-Repulsionsterms ΔE_{Pauli} anzuwenden. *Mitoraj et al.* haben für Moleküle die NOCV bereits auf den Pauli-Repulsionsterm übertragen und als *natural orbitals for the Pauli repulsion* (NOPR) bezeichnet.^[130] Somit soll die PBC-Erweiterung der NOCV ebenfalls als NOPR bezeichnet werden und kombiniert mit der Energie-Dekompositionsanalyse als pEDANOPR.

Analog zur pEDANOCV werden die Koeffizientenmatrizen zweier Zuständen benötigt: $\mathbb{C}^{V/A+B}$ und $\mathbb{C}^{V/F3}$. Diese werden in die F3 Basis (Gleichungen 6.4 bzw. 6.5) überführt.ⁱ

$$\Psi_{A+B} = \mathbb{C}^{V/A+B} \{\phi_j^V\} = \mathbb{C}^{V/A+B} \left[\mathbb{C}^{V/F3\dagger} \mathbb{C}^{V/F3} \right] \{\phi_j^V\} = \mathbb{C}^{F3/A+B} \{\lambda_i\} \quad (6.22)$$

$$\Psi^0 = \mathbb{C}^{V/F3} \{\phi_j^V\} = \mathbb{C}^{V/F3} \left[\mathbb{C}^{V/F3\dagger} \mathbb{C}^{V/F3} \right] \{\phi_j^V\} = \mathbb{C}^{F3/F3} \{\lambda_i\} \quad (6.23)$$

Ausgehend von diesen Koeffizientenmatrizen werden die Dichtematrizen \mathbb{P}^0 und \mathbb{P}_{A+B} ermittelt und die Deformationsdichtematrix $\Delta \mathbb{P}$ definiert.

$$\Delta \mathbb{P} = \mathbb{P}^0 - \mathbb{P}_{A+B} \quad (6.24)$$

Diese Matrix wird diagonalisiert um die Eigenwerte, $\Delta \mathbb{P}^{diag}$, und Eigenvektoren, $\Delta \mathbb{C}^{F3/NOPR}$, der NOPR Basis zu erhalten:

$$\Delta \mathbb{P}^{diag} = \left(\mathbb{C}^{F3/NOPR} \right)^\dagger \Delta \mathbb{P} \mathbb{C}^{F3/NOPR} \quad (6.25)$$

Somit kann die Deformationsdichte, welche die Elektronendichten der nicht-orthogonalisierten und der orthogonalisierten Fragmentdichten verbindet, mit Hilfe der NOPR Orbitale ψ_i^{NOPR} in die Anteile der NOPR Deformationsdichten $\Delta \rho_i^{NOPR}$ untergliedert

ⁱDiese Methode wurde nicht für Basissätze mit eingefrorenem Kernbereich erarbeitet, weshalb sich die Akronyme VOC bzw. FOC3 zu V bzw. F3 umwandeln.

werden.

$$\Delta\rho = \sum_i^{NOPR} \Delta\rho_i^{NOPR} = \sum_i^{NOPR} |v_i^{NOPR}| \left[|\psi_{+i}^{NOPR}|^2 - |\psi_{-i}^{NOPR}|^2 \right] \quad (6.26)$$

Zur Berechnung der Energiebeiträge der einzelnen NOPR Deformationsdichtebeiträge ist die Ermittlung der Elektronendichten ρ_{A+B} , ρ^0 und ρ^{TS} notwendig. Letzterer Term wird auch hier als Mittelpunkt zwischen den beiden Zuständen definiert und errechnet sich wie folgt:

$$\rho^{TS} = \rho_{A+B} + \frac{1}{2}\Delta\rho \text{ mit } \Delta\rho = \rho^0 - \rho_{A+B} \quad (6.27)$$

Daraus resultierend können die Fock-Matrizen der drei Elektronendichten ermittelt werden, um die Fock-Matrix \mathbb{F}^{TS} zu definieren.

$$\mathbb{F}^{TS} = \frac{1}{6}\mathbb{F}[\rho_{A+B}] + \frac{2}{3}\mathbb{F}[\rho^{TS}] + \frac{1}{6}\mathbb{F}[\rho^0] \quad (6.28)$$

Nachdem diese Matrix in die Basis der NOPR Orbitale transformiert wurde, kann die daraus resultierende NOPR-Fock-Matrix $\mathbb{F}^{TS,NOPR}$ zur Berechnung der Energiebeiträge der NOPR Deformationsdichten genutzt werden.

$$\mathbb{F}^{TS,NOPR} = \left(\mathbb{C}^{F3/NOPR}\right)^\dagger \left(\mathbb{C}^{V/F3}\right)^\dagger \Delta\mathbb{F}^{TS} \mathbb{C}^{V/F3} \mathbb{C}^{F3/NOPR} \quad (6.29)$$

$$\Delta\tilde{E}_{Pauli} = \sum_i^{NOPR} \Delta E_i^{NOPR} = \sum_i^{NOPR} |v_i^{NOPR}| \left[-F_{-i}^{TS,NOPR} + F_{+i}^{TS,NOPR} \right] \quad (6.30)$$

Die Summe der Einzelbeiträge der NOPRs entspricht jedoch nicht dem Pauli-Repulsionsterm ΔE_{Pauli} , sondern lediglich dem Term $\Delta\tilde{E}_{Pauli}$. Dies resultiert aus dem Zusammenhang, dass durch die Zusammenführung der eingefrorenen Fragmente es nicht nur zu instantanen, pseudo-klassischen, elektrostatischen Wechselwirkung kommt, sondern auch eine instantane Austausch-Korrelationswechselwirkung vorliegt. Letzterer Beitrag ist nicht unbekannt und wurde bereits bei der Erarbeitung der ETS-Methode durch Ziegler und Rauk dem Pauli-Repulsionsterm zugeordnet, obwohl dieser Beitrag tendentiell attraktiv ist.^[131]

Analog zur pEDANOCV können auch für die pEDANOPR die Gesamt-Energiebeiträge in die Anteile der kinetischen und potentiellen Energien untergliedert werden.

$$\Delta E_i^{NOPR} = \Delta T_i^{NOPR} + \Delta V_i^{NOPR} \quad (6.31)$$

Zusammenfassung der Kombination aus TS- und NOCV- bzw. NOPR-Methode

Voraussetzungen:

- (i) Kenntnis über zwei (bevorzugt orthogonale) Zustände beschrieben durch Koeffizientenmatrizen in der selben Basis: $\mathbb{C}^{Bas/1}$ und $\mathbb{C}^{Bas/2}$
- (ii) Einer der Zustände entspricht der orthogonalisierten Fragmentbasis F3 bzw. FOC3

NOCV/NOPR-Abschnitt:

- (i) Transformation der Koeffizientenmatrizen zur F3-Basis: $\mathbb{C}^{F3/1}$ und $\mathbb{C}^{F3/2}$
- (ii) Berechnung der Deformationsdichtematrix $\Delta\mathbb{P}$ als Differenz der beiden Zustandsdichtematrizen \mathbb{P}^1 und \mathbb{P}^2 in der F3-Basis
- (iii) Diagonalisierung von $\Delta\mathbb{P}$

NOCV/NOPR-Ergebnis:

- (i) Koeffizientenmatrix der NOCV/NOPR Orbitale ψ_i in der F3-Basis $\mathbb{C}^{F3/NOCV}$ bzw. $\mathbb{C}^{F3/NOPR}$
- (ii) Eigenwerte der NOCVs/NOPRs v_i in der Diagonalmatrix $\Delta\mathbb{P}^{diag}$
- (iii) NOCV/NOPR Deformationsdichten $\Delta\rho_i$

Kombination:

- (i) Transformation der Übergangs-Fockmatrix in die NOCV- bzw. NOPR-Basis: $\mathbb{F}^{TS,NOCV}$ bzw. $\mathbb{F}^{TS,NOPR}$
- (ii) Berechnung der Hauptdiagonalprodukte von $tr(\Delta\mathbb{P}^{diag} \cdot \mathbb{F}^{TS,NOCV})$ bzw. $tr(\Delta\mathbb{P}^{diag} \cdot \mathbb{F}^{TS,NOPR})$

TS-Abschnitt:

- (i) Konstruktion der Deformationsdichtematrix $\Delta\mathbb{P}$ als Differenz der beiden Zustandsdichtematrizen \mathbb{P}^1 und \mathbb{P}^2 in der gleichen Basis
- (ii) Konstruktion der Elektronendichten ρ^1 , ρ^2 und ρ^{TS}
- (iii) Konstruktion der Übergangs-Fock-Matrize \mathbb{F}^{TS} aus den gewichteten Fock-Matrizen $\mathbb{F}[\rho^1]$, $\mathbb{F}[\rho^2]$ und $\mathbb{F}[\rho^{TS}]$
- (iv) Berechnung des Matrix-Produktes $\Delta\mathbb{P} \cdot \mathbb{F}^{TS}$

TS-Ergebnis:

- (i) Energieunterschied zwischen den beiden Zuständen $E^2 - E^1$

Flussdiagramme der wichtigsten Module Zur Verdeutlichung in welcher Reihenfolge und in welchen Modulen die oben genannten Größen berechnet werden, sollen hier die Flussdiagramme der wichtigsten Module dargestellt werden.

Der Aufruf des *PEDANOCVModule* in *scf.f90* wird durch die *PEDANOCVType*-Variablen gesteuert, wobei folgende Variablen darin enthalten sind:

| | |
|----------------------|-------------|
| logical | IsActive |
| logical | todo(2) |
| character | StateOne |
| character | StateTwo |
| character | OrthoBasis |
| integer | dim |
| integer | counter |
| integer, allocatable | nNOCV(:, :) |
| real | EigvalThres |

Diese Variablen werden über die Routine *pEDANOCVInit* initialisiert, *pEDANOCVUpdate* gesteuert und *Delete* gelöscht. (Siehe Abb. 6.1)

Das *fragpedanocv*-Modul ruft diverse andere Module auf, welche die Berechnung der Elektronendichten ρ^1 , ρ^2 und ρ^{TS} , die Ermittlung der dazugehörigen Fitting-Koeffizienten und Potentiale durchführen. Auf diesen Ergebnissen basiert wiederum die Berechnung der Fock-Matrizen $\mathbb{F}[\rho^1]$, $\mathbb{F}[\rho^2]$ und $\mathbb{F}[\rho^{TS}]$, wodurch die Übergangszustandsfockmatrix \mathbb{F}^{TS} zur Durchführung der TS-Methode ermittelt werden kann. Weiterhin werden die Dichtematrizen \mathbb{P}^1 und \mathbb{P}^2 in der Repräsentation der orthogonalisierten Fragmentorbitale berechnet, die Differenzdichtematrix ermittelt und diese anschließend diagonalisiert. Gleichzeitig wird so die Koeffizientenmatrix $\mathbb{C}^{FOC3/NOCV}$ bzw. $\mathbb{C}^{FOC3/NOPR}$ zur Basis der NOCV/NOPR Orbitale und die NOCV/NOPR Eigenwertmatrix $\Delta\mathbb{P}^{diag}$ ermittelt.

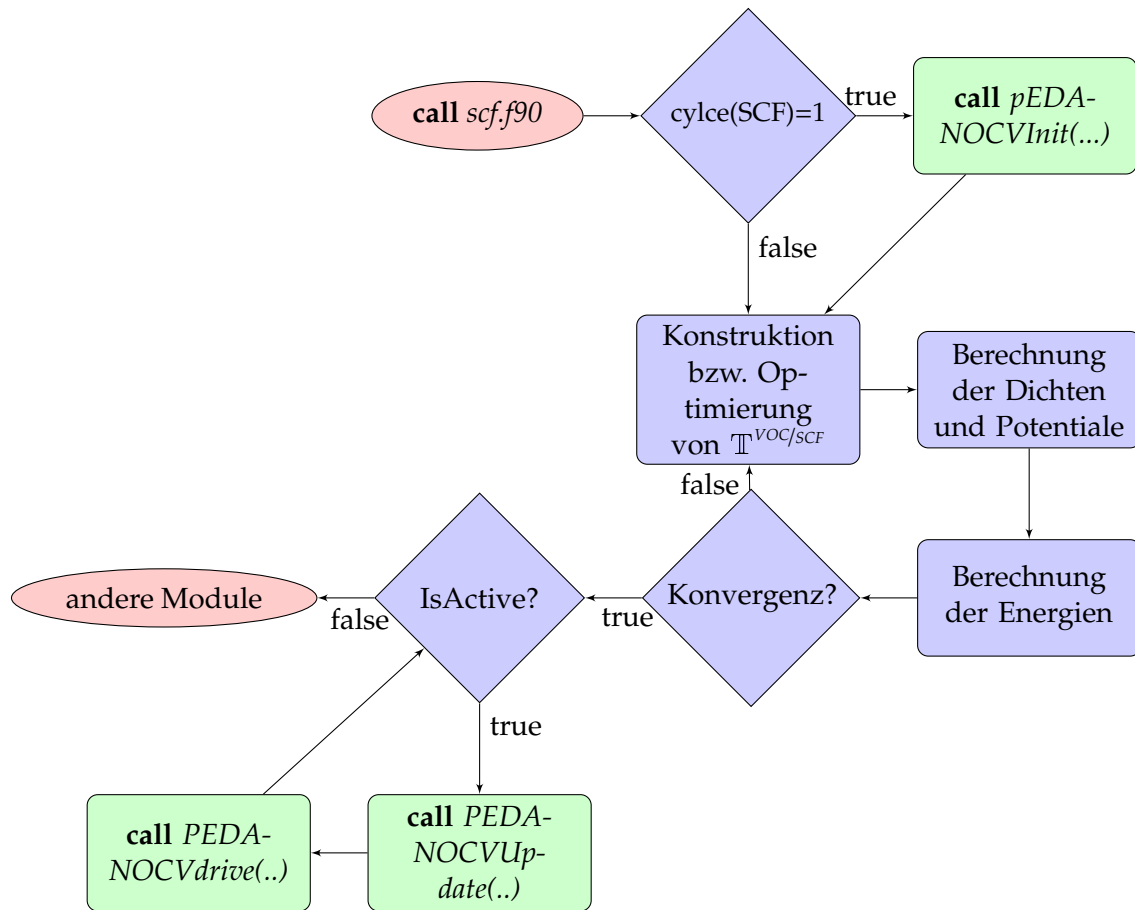


Abbildung 6.1.: Vereinfachtes Flussdiagramm des Moduls `scf.f90` während einer `pEDA-NOCV/pEDANOPR` Rechnung.

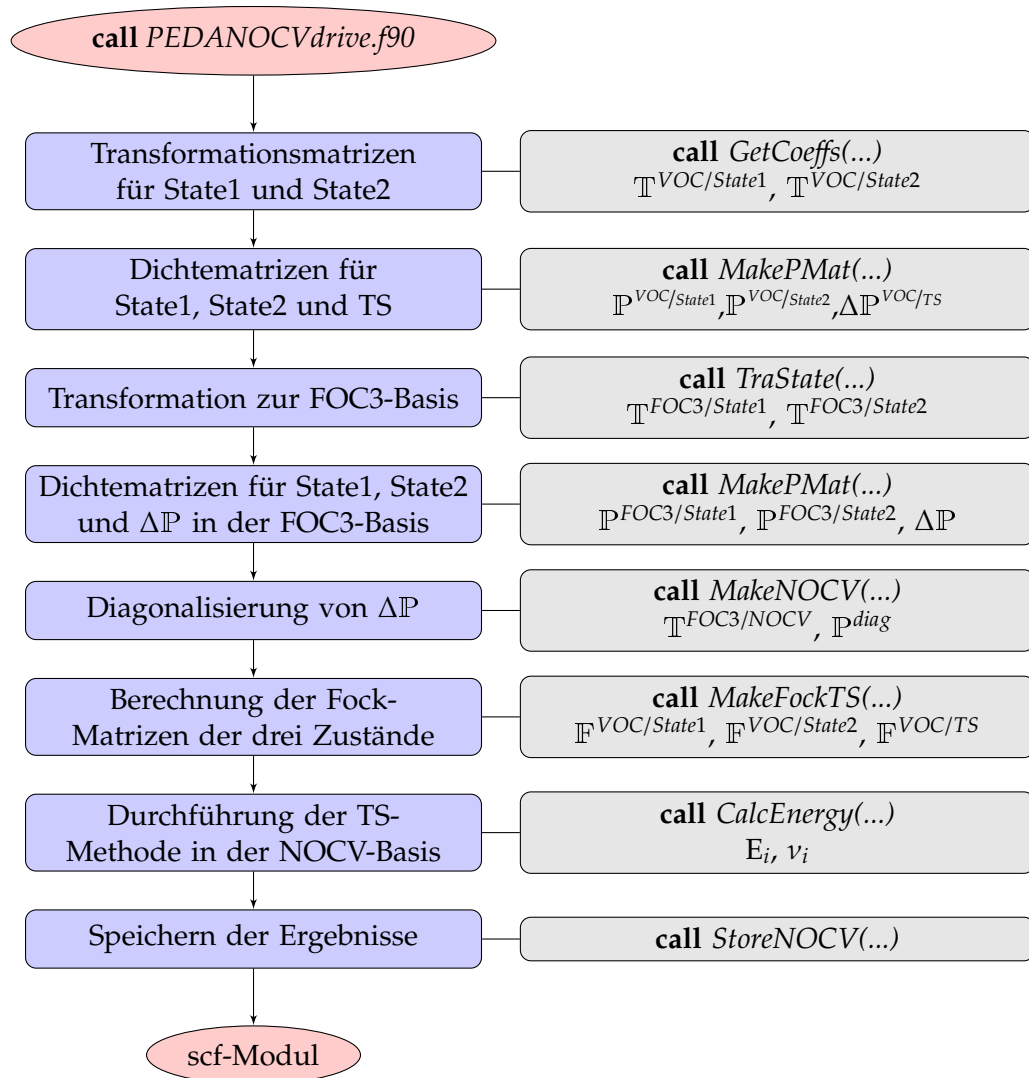
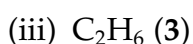
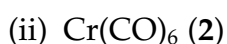
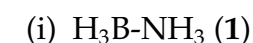


Abbildung 6.2.: Flussdiagramm des Moduls fragpedanocv.f90, welches die notwendigen NOCV/NOPR Eigenwerte und NOCV/NOPR Energiebeiträge für die pEDANOCV/pEDANOPR berechnet. (blaue Box: Aufgabe; graue Box: Resultat und Module bzw. Aufruf)

7. Molekulare Testsysteme

In diesem Abschnitt werden die Ergebnisse für die ausgearbeitete Methode pEDANOCV für molekulare Systeme vorgestellt. Dabei soll die Variation der BS und des Acc-Parameters, sowie die Definition der „harten“ und „moderaten“ Konvergenz entsprechend Kapitel 4 gewählt werden. Auch die Testverbindungen und deren Fragmentierungsschemata sind analog zu denen in Kapitel 4:



Da die pEDANOCV als Erweiterung der EDANOCV auf Rechnungen mit periodischen Randbedingungen zu interpretieren ist, werden die Ergebnisse beider Methoden mit einander verglichen. Zur Vorstellung der strukturellen Daten, des Fragmentierungsschemas und der Methodik der Berechnung sei ebenfalls auf das Kapitel 4 verwiesen.

Zuletzt wird für zweiatomigen Verbindungen die Interpretationsfähigkeiten der Erweiterungen der pEDANOCV bezüglich der EDANOCV vorgestellt. Hierbei wurden Bindungsanalysen mit Hilfe der pEDANOCV für H_2 , He_2 und N_2 bei unterschiedlichen Bindungsabständen durchgeführt, um einen Einblick in die neu formulierten Energieterme zugewinnen. Gleichzeitig werden auch die Ergebnisse der pEDANOPR für diese Systeme präsentiert und diskutiert, um einen Einblick in die Bedeutung der nun zugänglichen Energiebeiträge zu erhalten.

7.1. Konvergenz der Ergebnisse

Ziel dieses Abschnittes ist es jene BS und Acc-Parameter zu finden, welche sowohl im relativen als auch absoluten „harten“ Toleranzbereich liegen. Die pEDANOCV-Ergebnisse für die Variationen der BS und der Verwendung der FC-Näherung sind in den Tabellen 7.1 bis 7.3 und für die Variation des Acc-Parameters in den Tabellen 7.4 bis 7.6 aufgelistet. Dabei werden

jedoch nicht die pEDA-Terme angegeben, sondern die vorher nicht zugänglichen Terme der pEDANOCV.ⁱ

Die Basissatz-Konvergenz für die Energieterme der pEDA hat gezeigt, dass die double- ζ - und die quadruple- ζ -BS nicht vertrauenswürdig sind, wobei ersterer zu unflexibel ist und letzterer zu große numerische Instabilität mit sich bringt. Daraus folgte, dass die triple- ζ -BS als Referenz vorgeschlagen wurden. Bezüglich der NOCV-Eigenwerte v_i und NOCV-Energieänderungen ΔE_i^{NOCV} bestätigt sich dieses Bild für die drei Testverbindungen. Am markantesten ist dieses Verhalten für das System **1** zuerkennen. Hier beträgt der Unterschied $\Delta E_1^{\text{NOCV}}(\text{DZ}) - \Delta E_1^{\text{NOCV}}(\text{TZ2P}) = 62 \text{ kJ mol}^{-1}$ (rel. Abw.: 22.5 %) und der Unterschied $\Delta E_1^{\text{NOCV}}(\text{QZ4P}) - \Delta E_1^{\text{NOCV}}(\text{TZ2P}) = -7 \text{ kJ mol}^{-1}$ (rel. Abw.: -2.5 %).

Besondere Vorsicht ist beim Übergang von einem DZ zu einem besseren BS geboten, wobei sich nicht nur die Energiebeiträge ändern können, sondern auch die Reihenfolge der NOCV-Deformationsdichten. Dies tritt für die Verbindung **1** für die entarteten Beiträge 4 und 5 bei Verwendung des DZ-BS im Vergleich zu den Beiträgen 5 und 6 bei Verwendung eines anderen BS auf.

Die Einführung der FC-Näherung hat auf die Ergebnisse der pEDANOCV, mit Ausnahme des DZ-BS, keinen signifikanten Einfluss. Diese Aussage ist nur eingeschränkt korrekt, wenn die Beiträge der kinetischen und potentiellen Energie betrachtet werden. Diese Terme können aufgrund der zusätzlichen Näherung um bis zu 25 kJ mol^{-1} verschoben sein, wobei der relative Fehler aber vernachlässigbar ist.ⁱⁱ Erstaunlich ist, dass die Summe der beiden Terme durch die FC-Näherung nahezu unbeeinflusst bleibt, somit wirkt sich also die FC-Näherung vergleichbar auf die Berechnung der Kinetik und Elektrostatik des Gesamtsystems aus.

ⁱIm Zuge der Aktualisierung des Programms ADF-BAND von der Version des Jahres 2012 zur Version des Jahres 2014 während der Durchführung der Doktorarbeitsstudien kann es zu Abweichungen bei einzelnen Energietermen kommen, welche jedoch kleiner als 5 kJ mol^{-1} sein sollten.

ⁱⁱDabei werden die DZ-BS vernachlässigt, für welche der Unterschied noch gravierender sein kann.

Tabelle 7.1.: Ergebnisse zur Basissatzkonvergenz für die Donor-Akzeptor-Wechselwirkung von Verbindung 1.

| | | BS | | | | BS+FC | | | |
|-------------|---|-------------|--------------|--------------|--------------|-------------|--------------|--------------|--------------|
| | | v_i | ΔE_i | ΔT_i | ΔV_i | v_i | ΔE_i | ΔT_i | ΔV_i |
| DZ | 1 | ± 0.484 | -214.2 | -1797.9 | 1583.7 | ± 0.489 | -215.2 | -1805.0 | 1589.7 |
| | 2 | ± 0.138 | -9.1 | 55.3 | -64.4 | ± 0.139 | -9.1 | 55.0 | -64.1 |
| | 3 | ± 0.138 | -9.1 | 55.0 | -64.1 | ± 0.139 | -9.1 | 53.9 | -63.0 |
| | 4 | ± 0.088 | -6.4 | -24.1 | 17.6 | ± 0.088 | -6.4 | -22.7 | 16.2 |
| | 5 | ± 0.088 | -6.4 | -23.4 | 16.9 | ± 0.088 | -6.4 | -21.7 | 15.3 |
| | 6 | ± 0.072 | -5.7 | 14.5 | -20.3 | ± 0.068 | -5.4 | 41.2 | -46.6 |
| TZP | 1 | ± 0.561 | -274.1 | -1623.5 | 1349.4 | ± 0.561 | -272.9 | -1623.7 | 1350.8 |
| | 2 | ± 0.131 | -8.9 | -140.5 | 131.6 | ± 0.131 | -8.9 | -140.2 | 131.3 |
| | 3 | ± 0.131 | -8.9 | -139.8 | 131.0 | ± 0.131 | -8.9 | -139.7 | 130.9 |
| | 4 | ± 0.094 | -9.3 | 24.4 | -33.6 | ± 0.095 | -9.3 | 24.8 | -34.1 |
| | 5 | ± 0.086 | -6.2 | 185.9 | -192.1 | ± 0.086 | -6.2 | 185.6 | -191.8 |
| | 6 | ± 0.086 | -6.2 | 186.1 | -192.3 | ± 0.086 | -6.2 | 185.7 | -191.9 |
| TZ2P | 1 | ± 0.563 | -276.5 | -1616.2 | 1339.7 | ± 0.562 | -275.5 | -1616.9 | 1341.4 |
| | 2 | ± 0.133 | -9.3 | -133.2 | 124.0 | ± 0.133 | -9.3 | -133.1 | 123.8 |
| | 3 | ± 0.133 | -9.3 | -133.6 | 124.3 | ± 0.133 | -9.3 | -132.8 | 123.5 |
| | 4 | ± 0.095 | -9.3 | 21.5 | -30.8 | ± 0.096 | -9.5 | 22.1 | -31.6 |
| | 5 | ± 0.087 | -6.4 | 180.4 | -186.7 | ± 0.087 | -6.4 | 179.9 | -186.3 |
| | 6 | ± 0.087 | -6.4 | 180.4 | -186.8 | ± 0.087 | -6.4 | 179.9 | -186.3 |
| QZ4P | 1 | ± 0.569 | -283.3 | -1624.7 | 1341.5 | ± 0.570 | -283.4 | -1623.1 | 1339.8 |
| | 2 | ± 0.142 | -10.5 | -123.2 | 112.8 | ± 0.142 | -10.5 | -123.3 | 112.8 |
| | 3 | ± 0.142 | -10.5 | -122.8 | 112.3 | ± 0.142 | -10.5 | -122.9 | 112.5 |
| | 4 | ± 0.099 | -9.6 | 22.9 | -32.6 | ± 0.099 | -9.6 | 25.1 | -34.8 |
| | 5 | ± 0.087 | -6.3 | 150.2 | -156.5 | ± 0.087 | -6.3 | 150.1 | -156.4 |
| | 6 | ± 0.087 | -6.3 | 150.0 | -156.2 | ± 0.087 | -6.3 | 150.0 | -156.2 |

Das Konvergenzverhalten für dichter werdende Integrationsgitter ist für die drei Testverbindungen bestimmt worden. Dabei wurde der TZ2P-BS mit FC-Näherung verwendet. Ebenso wie für die bereits vorgestellten Konvergenzstudien in den Kapiteln 4 und 5, wurde dabei der Acc-Parameter, welcher unter anderem die Anzahl der Punkte des Integrationsgitters kontrolliert, von 3 bis 7 variiert. Allerdings ist die Konvergenz sehr gut, weshalb lediglich Werte von 3 bis 6 präsentiert werden. Die so ermittelten Daten sind in den Tabellen 7.4 bis 7.6 angegeben.

Tabelle 7.2.: Ergebnisse zur Basissatzkonvergenz für die Donor-Akzeptor-Wechselwirkung von Verbindung 2.

| | | BS | | | | BS+FC | | | |
|-------------|---|---------|--------------|--------------|--------------|---------|--------------|--------------|--------------|
| | | ν_i | ΔE_i | ΔT_i | ΔV_i | ν_i | ΔE_i | ΔT_i | ΔV_i |
| DZ | 1 | ±0.545 | -141.7 | 645.7 | -787.4 | ±0.553 | -161.4 | 407.4 | -568.8 |
| | 2 | ±0.482 | -78.0 | -1584.5 | 1506.4 | ±0.478 | -75.3 | -1590.3 | 1515.0 |
| | 3 | ±0.482 | -78.0 | -1584.6 | 1506.6 | ±0.478 | -75.3 | -1590.5 | 1515.2 |
| | 4 | ±0.063 | -4.3 | 27.0 | -31.2 | ±0.114 | -25.8 | -197.9 | 172.1 |
| | 5 | ±0.046 | -3.0 | -156.1 | 153.1 | ±0.048 | -4.1 | -140.5 | 136.5 |
| | 6 | ±0.046 | -3.0 | -156.1 | 153.1 | ±0.048 | -4.1 | -140.6 | 136.5 |
| TZP | 1 | ±0.540 | -139.8 | 632.4 | -772.2 | ±0.540 | -139.5 | 625.4 | -764.9 |
| | 2 | ±0.489 | -81.3 | -1540.5 | 1459.2 | ±0.488 | -81.1 | -1538.7 | 1457.7 |
| | 3 | ±0.489 | -81.3 | -1540.7 | 1459.4 | ±0.488 | -81.1 | -1538.9 | 1457.9 |
| | 4 | ±0.061 | -4.8 | 6.8 | -11.6 | ±0.061 | -4.9 | 16.6 | -21.5 |
| | 5 | ±0.035 | -1.4 | -40.1 | 38.7 | ±0.037 | -1.6 | -49.8 | 48.2 |
| | 6 | ±0.034 | -0.8 | -14.7 | 14.0 | ±0.034 | -0.8 | -15.5 | 14.8 |
| TZ2P | 1 | ±0.540 | -140.5 | 634.0 | -774.5 | ±0.540 | -140.3 | 627.5 | -767.8 |
| | 2 | ±0.490 | -82.1 | -1546.0 | 1463.9 | ±0.489 | -81.9 | -1544.4 | 1462.5 |
| | 3 | ±0.490 | -82.1 | -1546.2 | 1464.1 | ±0.489 | -81.9 | -1544.6 | 1462.7 |
| | 4 | ±0.062 | -5.1 | 19.8 | -24.9 | ±0.062 | -5.2 | 28.1 | -33.3 |
| | 5 | ±0.034 | -0.7 | -25.0 | 24.3 | ±0.034 | -0.7 | -25.9 | 25.2 |
| | 6 | ±0.034 | -0.7 | -25.0 | 24.3 | ±0.034 | -0.7 | -25.9 | 25.1 |
| QZ4P | 1 | ±0.546 | -144.8 | 637.5 | -782.3 | ±0.545 | -144.6 | 640.9 | -785.5 |
| | 2 | ±0.497 | -84.3 | -1537.7 | 1453.4 | ±0.497 | -84.2 | -1537.4 | 1453.2 |
| | 3 | ±0.497 | -84.3 | -1537.8 | 1453.5 | ±0.497 | -84.2 | -1537.7 | 1453.4 |
| | 4 | ±0.068 | -5.7 | 48.9 | -54.7 | ±0.068 | -5.7 | 49.6 | -55.3 |
| | 5 | ±0.035 | -0.7 | -44.6 | 43.9 | ±0.035 | -0.7 | -44.9 | 44.2 |
| | 6 | ±0.035 | -0.7 | -44.7 | 44.0 | ±0.035 | -0.7 | -44.7 | 43.9 |

Für die beiden analysierten Donor-Akzeptor-Bindungen ist eine Konvergenz des Gesamt-Energiebeitrags einer NOCV Deformationsdichte im Bereich von 1 kJ mol^{-1} bereits für einen Acc-Parameter von 3 erreicht. Für das Testsystem 3 ist die Konvergenz für den Parameter 4 erreicht. Ebenso verhält sich auch das Konvergenzverhalten der NOCV Eigenwerte und der kinetischen und der potentiellen Energiebeiträge.

Somit soll festgehalten werden, dass für die Durchführung einer pEDANOCV bereits für einen Acc-Parameter von 4 hinreichend genaue Ergebnisse liefert. Da allerdings die

II. Erweiterung des EDANOCV Schemas zur Analyse periodischer Systeme

Tabelle 7.3.: Ergebnisse zur Basissatzkonvergenz für die shared-electron-Wechselwirkung von Verbindung 3.

| | | BS | | | | BS+FC | | | |
|-------------|---|-------------|--------------|--------------|--------------|-------------|--------------|--------------|--------------|
| | | v_i | ΔE_i | ΔT_i | ΔV_i | v_i | ΔE_i | ΔT_i | ΔV_i |
| DZ | 1 | ± 0.929 | -613.4 | -1061.8 | 448.4 | ± 0.933 | -610.4 | -1030.5 | 420.1 |
| | 2 | ± 0.122 | -11.1 | 88.6 | -99.7 | ± 0.122 | -11.1 | 92.7 | -103.7 |
| | 3 | ± 0.122 | -11.1 | 88.6 | -99.7 | ± 0.122 | -11.0 | 92.7 | -103.8 |
| | 4 | ± 0.109 | -9.4 | -350.3 | 340.9 | ± 0.109 | -9.4 | -351.4 | 342.0 |
| | 5 | ± 0.109 | -9.4 | -350.3 | 340.9 | ± 0.109 | -9.4 | -351.5 | 342.1 |
| | 6 | ± 0.058 | -2.5 | -157.8 | 155.3 | ± 0.058 | -2.8 | -182.5 | 179.7 |
| TZP | 1 | ± 0.958 | -644.4 | -1041.0 | 396.6 | ± 0.958 | -644.6 | -1019.2 | 374.7 |
| | 2 | ± 0.112 | -14.0 | 140.0 | -154.0 | ± 0.112 | -14.0 | 139.0 | -152.9 |
| | 3 | ± 0.112 | -14.0 | 140.0 | -153.9 | ± 0.112 | -14.0 | 138.9 | -152.9 |
| | 4 | ± 0.095 | -5.4 | -324.0 | 318.6 | ± 0.096 | -5.4 | -323.5 | 318.1 |
| | 5 | ± 0.095 | -5.4 | -324.0 | 318.7 | ± 0.096 | -5.4 | -323.5 | 318.1 |
| | 6 | ± 0.091 | -9.3 | 59.1 | -68.4 | ± 0.091 | -9.3 | 55.2 | -64.5 |
| TZ2P | 1 | ± 0.957 | -641.4 | -1034.3 | 392.8 | ± 0.957 | -641.6 | -1011.8 | 370.2 |
| | 2 | ± 0.114 | -14.6 | 125.8 | -140.4 | ± 0.114 | -14.6 | 124.2 | -138.8 |
| | 3 | ± 0.114 | -14.6 | 125.8 | -140.4 | ± 0.114 | -14.6 | 124.2 | -138.7 |
| | 4 | ± 0.096 | -5.6 | -309.9 | 304.2 | ± 0.096 | -5.6 | -309.0 | 303.4 |
| | 5 | ± 0.096 | -5.6 | -309.9 | 304.3 | ± 0.096 | -5.6 | -309.0 | 303.4 |
| | 6 | ± 0.090 | -8.9 | 48.6 | -57.5 | ± 0.090 | -8.9 | 45.9 | -54.8 |
| QZ4P | 1 | ± 0.952 | -634.2 | -1033.8 | 399.6 | ± 0.952 | -634.3 | -1013.6 | 379.3 |
| | 2 | ± 0.124 | -15.4 | 82.9 | -98.4 | ± 0.124 | -15.4 | 82.3 | -97.7 |
| | 3 | ± 0.124 | -15.4 | 82.9 | -98.4 | ± 0.124 | -15.4 | 82.3 | -97.7 |
| | 4 | ± 0.103 | -7.0 | -283.9 | 276.9 | ± 0.103 | -7.0 | -283.8 | 276.8 |
| | 5 | ± 0.103 | -7.0 | -283.9 | 277.0 | ± 0.103 | -7.0 | -283.8 | 276.8 |
| | 6 | ± 0.084 | -7.7 | 72.5 | -80.3 | ± 0.085 | -7.8 | 70.6 | -78.4 |

Ergebnisse der pEDA erst für einen Wert von 5 konvergiert sind, soll auch hier empfohlen werden diesen Wert als Standard festzulegen.

Abschließend kann festgehalten werden, dass der TZ2P-Basissatz mit eingefrorenem Kernbereich und einem Acc-Parameter von 5 vertrauenswürdige Resultate liefert und somit als Standard für nachfolgende Rechnungen verwendet werden kann.

Tabelle 7.4.: Ergebnisse zur Integrationsgrid-Konvergenz für die Donor-Akzeptor-Wechselwirkung von Verbindung 1.

| | v_i | ΔE_i | ΔT_i | ΔV_i | v_i | ΔE_i | ΔT_i | ΔV_i |
|-------|-------------|--------------|--------------|--------------|-------------|--------------|--------------|--------------|
| Acc 3 | | | | | Acc 4 | | | |
| 1 | ± 0.562 | -275.4 | -1614.9 | 1339.4 | ± 0.562 | -275.3 | -1615.9 | 1340.5 |
| 2 | ± 0.133 | -9.4 | -130.3 | 120.9 | ± 0.133 | -9.3 | -133.3 | 124.0 |
| 3 | ± 0.132 | -9.3 | -129.2 | 119.9 | ± 0.133 | -9.3 | -132.1 | 122.8 |
| 4 | ± 0.096 | -9.5 | 21.9 | -31.4 | ± 0.096 | -9.5 | 22.5 | -31.9 |
| 5 | ± 0.087 | -6.4 | 181.1 | -187.5 | ± 0.087 | -6.4 | 180.6 | -187.0 |
| 6 | ± 0.087 | -6.4 | 176.7 | -183.0 | ± 0.087 | -6.4 | 179.1 | -185.5 |
| Acc 5 | | | | | Acc 6 | | | |
| 1 | ± 0.562 | -275.5 | -1616.9 | 1341.4 | ± 0.562 | -275.6 | -1617.3 | 1341.7 |
| 2 | ± 0.133 | -9.3 | -133.1 | 123.8 | ± 0.133 | -9.3 | -133.1 | 123.8 |
| 3 | ± 0.133 | -9.3 | -132.8 | 123.5 | ± 0.133 | -9.3 | -132.8 | 123.5 |
| 4 | ± 0.096 | -9.5 | 22.1 | -31.6 | ± 0.096 | -9.5 | 22.1 | -31.6 |
| 5 | ± 0.087 | -6.4 | 179.9 | 186.3 | ± 0.087 | -6.4 | 180.1 | -186.5 |
| 6 | ± 0.087 | -6.4 | 179.9 | -186.3 | ± 0.087 | -6.4 | 179.8 | -186.1 |

Tabelle 7.5.: Ergebnisse zur Integrationsgrid-Konvergenz für die Donor-Akzeptor-Wechselwirkung von Verbindung 2.

| | v_i | ΔE_i | ΔT_i | ΔV_i | v_i | ΔE_i | ΔT_i | ΔV_i |
|-------|-------------|--------------|--------------|--------------|-------------|--------------|--------------|--------------|
| Acc 3 | | | | | Acc 4 | | | |
| 1 | ± 0.540 | -140.0 | 632.5 | -772.5 | ± 0.540 | -140.2 | 627.3 | -767.5 |
| 2 | ± 0.489 | -81.7 | -1534.0 | 1452.3 | ± 0.489 | -82.0 | -1542.8 | 1460.8 |
| 3 | ± 0.488 | -81.7 | -1536.3 | 1454.6 | ± 0.489 | -82.0 | -1545.4 | 1463.4 |
| 4 | ± 0.063 | -5.2 | 36.1 | -41.2 | ± 0.063 | -5.2 | 28.5 | -33.6 |
| 5 | ± 0.034 | -0.8 | -25.6 | 24.8 | ± 0.034 | -0.7 | -26.2 | 25.5 |
| 6 | ± 0.034 | -0.8 | -25.8 | 25.1 | ± 0.034 | -0.7 | -26.2 | 25.5 |
| Acc 5 | | | | | Acc 6 | | | |
| 1 | ± 0.540 | -140.3 | 627.5 | -767.8 | ± 0.540 | -140.4 | 627.3 | -767.6 |
| 2 | ± 0.489 | -81.9 | -1544.4 | 1462.5 | ± 0.489 | -81.9 | -1544.5 | 1462.6 |
| 3 | ± 0.489 | -81.9 | -1544.6 | 1462.7 | ± 0.489 | -81.9 | -1544.6 | 1462.7 |
| 4 | ± 0.062 | -5.2 | 28.1 | -33.3 | ± 0.062 | -5.2 | 28.0 | -33.2 |
| 5 | ± 0.034 | -0.7 | -25.9 | 25.2 | ± 0.034 | -0.7 | -26.0 | 25.3 |
| 6 | ± 0.034 | -0.7 | -25.9 | 25.1 | ± 0.034 | -0.7 | -26.0 | 25.3 |

Tabelle 7.6.: Ergebnisse zur Integrationsgrid-Konvergenz für die shared-electron-Wechselwirkung von Verbindung 3.

| | v_i | ΔE_i | ΔT_i | ΔV_i | v_i | ΔE_i | ΔT_i | ΔV_i |
|-------|-------------|--------------|--------------|--------------|-------------|--------------|--------------|--------------|
| Acc 3 | | | | | Acc 4 | | | |
| 1 | ± 0.954 | -638.0 | -987.8 | 349.8 | ± 0.957 | -641.4 | -1013.9 | 372.5 |
| 2 | ± 0.114 | -14.8 | 126.4 | -141.2 | ± 0.114 | -14.6 | 124.9 | -139.5 |
| 3 | ± 0.114 | -14.6 | 126.8 | -141.4 | ± 0.114 | -14.5 | 124.9 | -139.4 |
| 4 | ± 0.096 | -5.6 | -309.0 | 303.4 | ± 0.096 | -5.6 | -309.1 | 303.5 |
| 5 | ± 0.096 | -5.5 | -307.3 | 301.8 | ± 0.096 | -5.6 | -309.1 | 303.5 |
| 6 | ± 0.090 | -8.9 | 47.3 | -56.3 | ± 0.090 | -8.8 | 45.1 | -54.0 |
| Acc 5 | | | | | Acc 6 | | | |
| 1 | ± 0.957 | -641.6 | -1011.8 | 370.2 | ± 0.957 | -641.2 | -1011.3 | 370.1 |
| 2 | ± 0.114 | -14.6 | 124.2 | -138.8 | ± 0.114 | -14.6 | 124.1 | -138.7 |
| 3 | ± 0.114 | -14.6 | 124.2 | -138.7 | ± 0.114 | -14.6 | 124.1 | -138.7 |
| 4 | ± 0.096 | -5.6 | -309.0 | 303.4 | ± 0.096 | -5.6 | -308.9 | 303.3 |
| 5 | ± 0.096 | -5.6 | -309.0 | 303.4 | ± 0.096 | -5.6 | -308.9 | 303.3 |
| 6 | ± 0.090 | -8.9 | 45.9 | -54.8 | ± 0.090 | -8.9 | 46.6 | -55.4 |

7.2. Vergleich mit EDANOCV Ergebnissen

Auf Basis der Strukturen der molekularen Testsysteme und des erhaltenen Standardniveaus aus Abschnitt 7.1 wurden mit Hilfe des ADF-Programms die EDANOCV-Ergebnisse berechnet. Diese werden mit den pEDANOCV-Ergebnissen verglichen, um Fehler abschätzen zu können, welche durch die Nutzung der pEDANOCV oder der EDANOCV entstehen können. Dabei sind die NOCV Eigenwerte und NOCV Energiebeiträge in den Tabellen 7.7 bis 7.9 aufgelistet und die NOCV Deformationsdichten in den Abbildungen 7.1 bis 7.3 dargestellt.

Die Ergebnisse der Verbindungen 1 und 2 sollen zuerst vorgestellt werden, da beide Dekompositionen Fragmente mit abgeschlossener Elektronenschale nutzen.

Die beiden Verbindungen 1 und 2 zeigen für die NOCV Energieeigenwerte lediglich Abweichungen von weniger als 2 kJ mol^{-1} . Die Abweichungen der NOCV Eigenwerte liegt bei weniger als 5×10^{-3} . Auch die NOCV Deformationsdichten dieser beiden Testsysteme zeigen keine signifikanten Unterschiede im Vergleich zwischen der EDANOCV und pEDANOCV.

Tabelle 7.7.: Vergleich der pEDANOCV- und EDANOCV-Ergebnisse der Verbindung **1**.

| | EDANOCV | | pEDANOCV | |
|------------------|-------------|--------------|-------------|--------------|
| | ν_i | ΔE_i | ν_i | ΔE_i |
| ΔE_{orb} | | -318.3 | | -316.5 |
| NOCV1 | ± 0.564 | -275.3 | ± 0.562 | -275.5 |
| NOCV2 | ± 0.137 | -9.6 | ± 0.133 | -9.3 |
| NOCV3 | ± 0.137 | -9.6 | ± 0.133 | -9.3 |
| NOCV4 | ± 0.095 | -9.1 | ± 0.096 | -9.5 |
| NOCV5 | ± 0.088 | -6.5 | ± 0.087 | -6.4 |
| NOCV6 | ± 0.088 | -6.5 | ± 0.087 | -6.4 |
| NOCV7 | ± 0.035 | -1.3 | ± 0.034 | -1.4 |

Tabelle 7.8.: Vergleich der pEDANOCV- und EDANOCV-Ergebnisse der Verbindung **2**.

| | EDANOCV | | pEDANOCV | |
|------------------|-------------|--------------|-------------|--------------|
| | ν_i | ΔE_i | ν_i | ΔE_i |
| ΔE_{orb} | | -315.5 | | -313.6 |
| NOCV1 | ± 0.540 | -139.7 | ± 0.540 | -140.3 |
| NOCV2 | ± 0.492 | -83.3 | ± 0.489 | -81.9 |
| NOCV3 | ± 0.491 | -83.2 | ± 0.489 | -81.9 |
| NOCV4 | ± 0.064 | -5.3 | ± 0.062 | -5.2 |
| NOCV5 | ± 0.034 | -0.7 | ± 0.034 | -0.7 |
| NOCV6 | ± 0.034 | -0.7 | ± 0.034 | -0.7 |
| NOCV7 | ± 0.030 | -1.2 | ± 0.032 | -1.0 |

Für das Testsystem **3** zeigen sowohl die NOCV Eigenwerte als auch die NOCV Energiebeiträge deutliche Unterschiede. Diese liegen für die erste NOCV Deformationsdichte bei 75 kJ mol^{-1} für den NOCV Energiebeitrag beziehungsweise 5.3×10^{-2} für den NOCV Eigenwert. Die restlichen NOCV Energiebeiträge unterscheiden sich durch weniger als 2 kJ mol^{-1} . Allerdings liegen die Unterschiede der NOCV Eigenwerte weiterhin im Bereich von bis zu 1.0×10^{-2} . Die Differenzen der pEDANOCV und EDANOCV können analog zur Diskussion der unterschiedlichen Herangehensweisen an Fragmente mit ungepaarten Elektronenspins aus Abschnitt 4.2 geführt werden. Anhand der Ergebnisse der pEDANOCV und der EDANOCV kann hier der genaue Einfluss der Verwendung von Spin-unbeschränkten, unrelaxierten Fragmenten beobachtet werden. Diese wirkt sich für die Verbindung **3** am stärksten auf jene NOCV Deformationsdichte aus, welche die *shared-electron*-Bindung zwischen den beiden Fragmenten beschreibt. Die restlichen Beiträge verändern sich nur marginal.

II. Erweiterung des EDANOCV Schemas zur Analyse periodischer Systeme

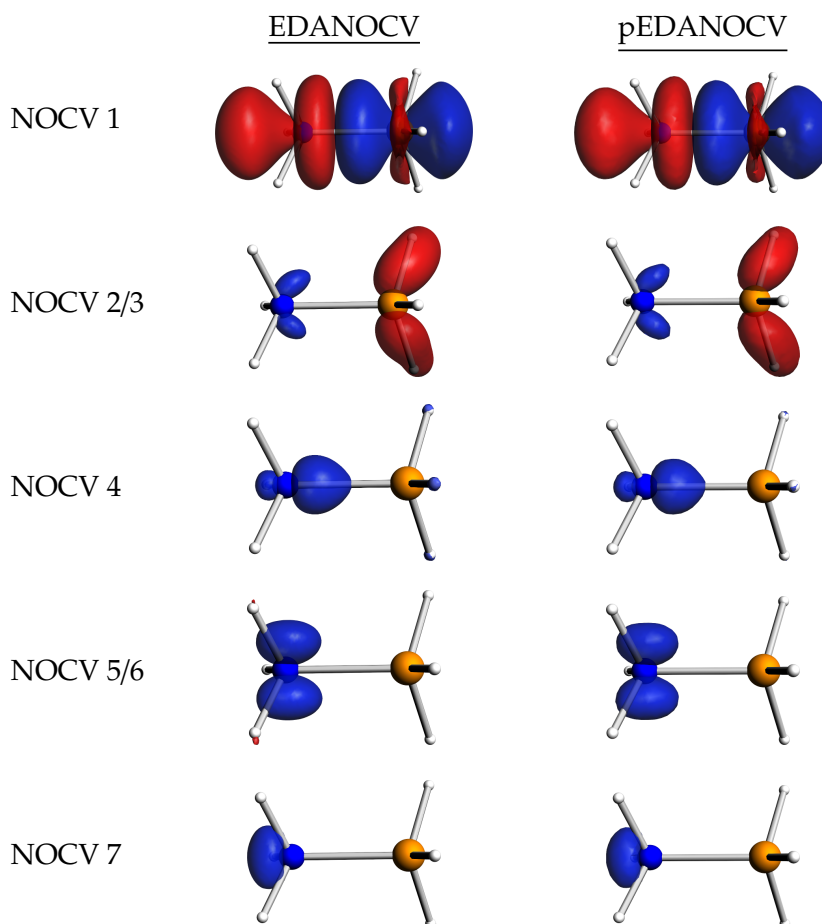


Abbildung 7.1.: Vergleich der NOCV Deformationsdichten der EDANOCV- und pEDANOCV-Rechnungen für die Verbindung **1**. (Konturwert: ± 0.003)

Tabelle 7.9.: Vergleich der EDANOCV- und pEDANOCV-Ergebnisse die Verbindung **3**.^a

| | EDANOCV | | pEDANOCV | |
|------------------|-------------|--------------|-------------|--------------|
| | v_i | ΔE_i | v_i | ΔE_i |
| ΔE_{orb} | | -770.9 | | -692.7 |
| NOCV1 | ± 1.010 | -716.5 | ± 0.957 | -641.6 |
| NOCV2 | ± 0.105 | -15.0 | ± 0.114 | -14.6 |
| NOCV3 | ± 0.105 | -15.0 | ± 0.114 | -14.6 |
| NOCV4 | ± 0.103 | -5.9 | ± 0.096 | -5.6 |
| NOCV5 | ± 0.103 | -5.9 | ± 0.096 | -5.6 |
| NOCV6 | ± 0.086 | -10.6 | ± 0.090 | -8.9 |
| NOCV7 | ± 0.043 | -2.1 | ± 0.051 | -2.5 |

^a Da die Beiträge der beiden Elektronenspins identisch sind, ist die Summe beider Beiträge angegeben.

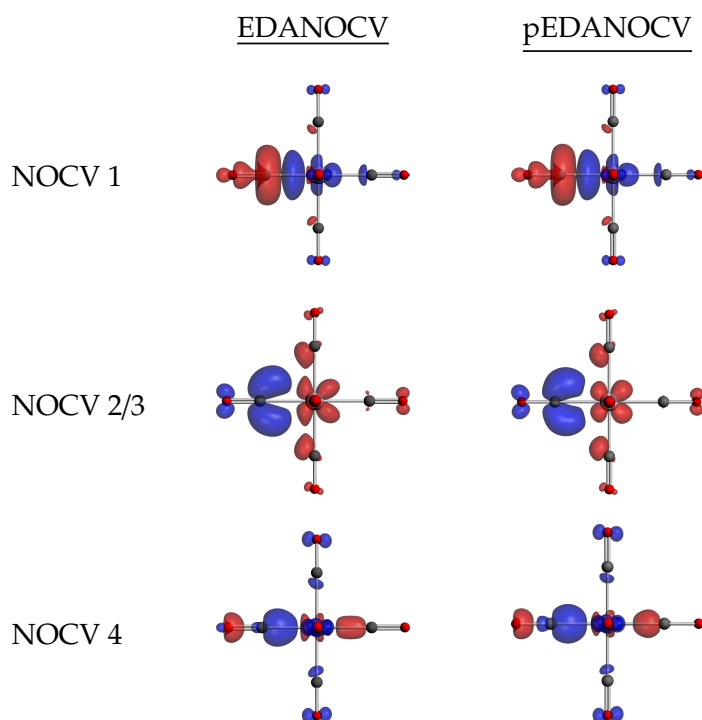


Abbildung 7.2.: Vergleich der NOCV Deformationsdichten der EDANOCV- und pEDANOCV-Rechnungen für die Verbindung 2. (Konturwert: ± 0.003)

Damit kann festgehalten werden, dass die EDANOCV und die pEDANOCV für Bindungsanalysen, welche auf Fragmenten mit abgeschlossenen Elektronenhüllen basieren, keine Unterschiede aufweisen. Sobald allerdings eine Bindungsanalyse Fragmente mit ungepaarten Elektronenspins benötigt, ist die pEDANOCV im Vorteil. Dies kann vor allem mit den kleineren, absoluten Energietermen der Pauli-Repulsion und Orbital-Relaxation begründet werden, welche entsprechend der Aussagen von *Tonner* und *Frenking* eine bessere Beschreibung der Bindungssituation zu lassen.^[132]

7.3. Zweiatomige, molekulare Testsysteme

In diesem Abschnitt wird nun vorgestellt, welche neuen Interpretationsmöglichkeiten durch die Neuerungen, welche im Kapitel 6 präsentiert wurden, hinzugekommen sind. Dabei ist es immer von Vorteil einen Schritt zurück zu treten und sich mit Systemen zu beschäftigen, welche auf die eine oder andere Art einzigartig sind und die Möglichkeit zu simplen Interpretationsansätzen bieten. Deshalb wurden für H_2 , He_2 und N_2 pEDANOCV-Rechnungen bei unterschiedlichen Bindungsabständen angefertigt, um die Verläufe der einzelnen Energieterme nachvollziehen zu können. Dabei bietet H_2 den Vorteil, dass es keine Pauli-Repulsion

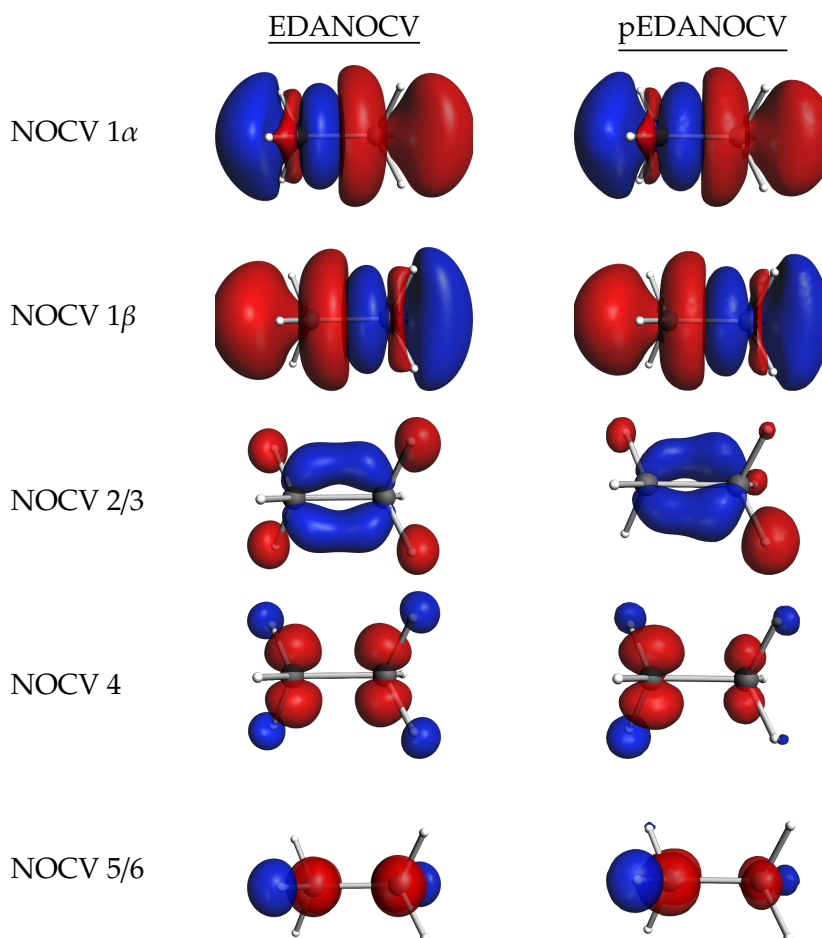


Abbildung 7.3.: Vergleich der NOCV Deformationsdichten der EDANOCV- und pEDANOCV-Rechnungen für die Verbindung **3**. (Konturwert: ± 0.001)

erfahren sollte, He_2 den Vorteil, dass die Wechselwirkungsenergie durch den Pauli-Term dominiert sein sollte und N_2 die Möglichkeit σ - und π -Bindungsanteile zu vergleichen. Weiterhin soll überprüft werden, ob die Hypothese, dass eine kovalente Bindungsbildung unter Verminderung des Beitrags der kinetischen Energie und eine Polarisierung unter Vergrößerung eben dieses Terms geschieht, mit Hilfe der Beiträge der kinetischen und potentiellen Energieänderungen bestätigt werden kann. Trifft dies zu, wäre es möglich die visuelle Klassifizierung von NOCV Deformationsdichten zu unterstützen.

Die Berechnung der Fragmente und der pEDA- bzw. pEDANOCV-Rechnungen wurde in einer dreidimensionalen periodischen Zelle mit einer Kantenlänge von 30 Å durchgeführt. Der reziproke Raum wurde nur mit dem Γ -Punkt genähert, was für nicht-wechselwirkende Moleküle hinreichend ist. Es wurde der TZ2P BS ohne die FC-Näherung verwendet. Als Austausch-Korrelationsfunktional wurde BP86 genutzt. Dispersive Wechselwirkungen wurden im Rahmen der Grimme-Dispersion mit Becke-Johnson-Dämpfungsfunktion genähert. Der Acc-Parameter wurde auf 5 gesetzt.

7.3.1. Das Wasserstoff-Molekül

Das H-Atom hat ein halbbesetztes 1s-Orbital. Werden nun im H_2 die 1s-Orbitale beider Kerne durch eine Linearkombination zu zwei σ -MOs, wobei eines bindend und das andere anti-bindend ist, dann wird im elektronischen Grundzustand lediglich das niedrigst-liegende, bindende MO besetzt. Weiterhin ist es naheliegend, dass die beiden H-Atome in ihren Fragmentzuständen entgegengesetzte Spins aufweisen, also eines ein α - und das andere ein β -Elektron trägt. Somit wirkt zwischen den Kernen keine Pauli-Repulsion, da diese nur auf Elektronen mit gleichem Spin wirkt. Das Wasserstoffmolekül ist also ein exzellentes Beispiel eines Systems, welches ausschließlich über die attraktiven Wechselwirkungsterme (ΔE_{elstat} und ΔE_{orb}) beschrieben wird.

In Abbildung 7.4-a ist der Verlauf der pEDA-Ergebnisse für unterschiedliche Bindungslängen dargestellt. Wenig überraschend ist, dass der Gleichgewichtsabstand von 0.74 \AA durch den Verlauf von ΔE_{int} mit einem Minimum in diesem Abstandsbereich reproduziert wird. Der attraktive Term ΔE_{orb} ist im betrachteten Abstandsbereich negativ, wobei der absolute Beitrag mit kürzer werdendem Bindungsabstand größer wird. Dies gilt jedoch nicht für den zweiten attraktiven Term ΔE_{elstat} . Dieser durchläuft mit kleiner werdendem Bindungsabstand ein Minimum und beginnt dann weniger stabilisierend zu werden. Dieses Ergebnis wurde bereits vorher mit der EDA-Methoden gefunden^[133] und kann damit erklärt werden, dass die Coulomb-Wechselwirkung zwischen den Kernen, welche repulsiven Charakter hat, die attraktive Kern-Elektron-Wechselwirkung überkompensiert und somit der berechnete Term insgesamt positiv, also abstoßend, wird. Weiterhin ist der Verlauf von ΔE_{Pauli} auf den ersten Blick so nicht zu erwarten, da die Beiträge von Null abweichen. Weiterhin ist ΔE_{Pauli} über den betrachteten Abstandsbereich sogar attraktiv. Dies kann mit dem Verweis auf Gleichung 2.57 erklärt werden, welche besagt, dass sich ΔE_{Pauli} als Summe aus der Energieänderung $\Delta \tilde{E}_{Pauli}$, welche durch die Orthogonalisierung der Fragmentwellenfunktion entsteht, und der Austausch-Korrelationswechselwirkung $\Delta \tilde{E}_{XC}$ der nicht-orthogonalisierten Fragmentelektronendichten berechnet. Wird das Wasserstoffmolekül mit entgegengesetzt polarisierten H-Atomen beschrieben, gibt es keine Auswirkung auf die Fragmentwellenfunktion durch die Orthogonalisierung, wodurch der präsentierte Verlauf von ΔE_{Pauli} ausschließlich die Austausch-Korrelationswechselwirkung der beiden Fragmentelektronendichten beschreibt. Und diese stellt im betrachteten Abstandsbereich eine attraktive Wechselwirkung dar. In einer früheren Arbeit von Kovács *et al.* wurde die negative Pauli-Repulsion dem fehlerhaften Verhalten der Austausch-Korrelations-Funktionale bezüglich des Selbstwechselwirkungsfehlers zugeordnet.^[134] Dieser Aussage soll nicht widersprochen werden, da eine Austausch-Wechselwirkung, welche ungleich Null ist, zwischen Elektronen mit anti-parallelen Spins unphysikalisch ist. Aber auch jenes Austausch-Korrelationsfunktional, welches diesen Fehler nicht begeht, würde eine attraktive Pauli-

II. Erweiterung des EDANOCV Schemas zur Analyse periodischer Systeme

Repulsion erzeugen. Denn in diesem Fall wäre noch immer die Korrelationswechselwirkung zwischen zwei Elektronen vorhanden, welche das Gesamtsystem stabilisiert. Somit ist dieses Problem auf die Entscheidung von *Ziegler* und *Rauk* zurück zu führen, welche die Beiträge $\Delta\tilde{E}_{XC}$ und $\Delta\tilde{E}_{Pauli}$ verknüpften.^[135] Da deren Arbeit auf der Hartree-Fock-Slater-Methode basiert, gibt es jedoch weder den Fehler der Selbstwechselwirkung noch einen Korrelationsbeitrag. Erst die Erweiterung dieser Methode auf DFT-Rechnungen erzeugt die Probleme des Pauli-Repulsionsterms. Abgesehen davon, dass die EDA-Methode erfolgreich für größere Systeme angewandt werden kann, ist die Überlegung gerechtfertigt, ob der Korrelationsbeitrag, welcher durch die Überlagerung der Fragmentelektronendichten entsteht, dem Pauli-Repulsionsterm zugeordnet werden sollte.

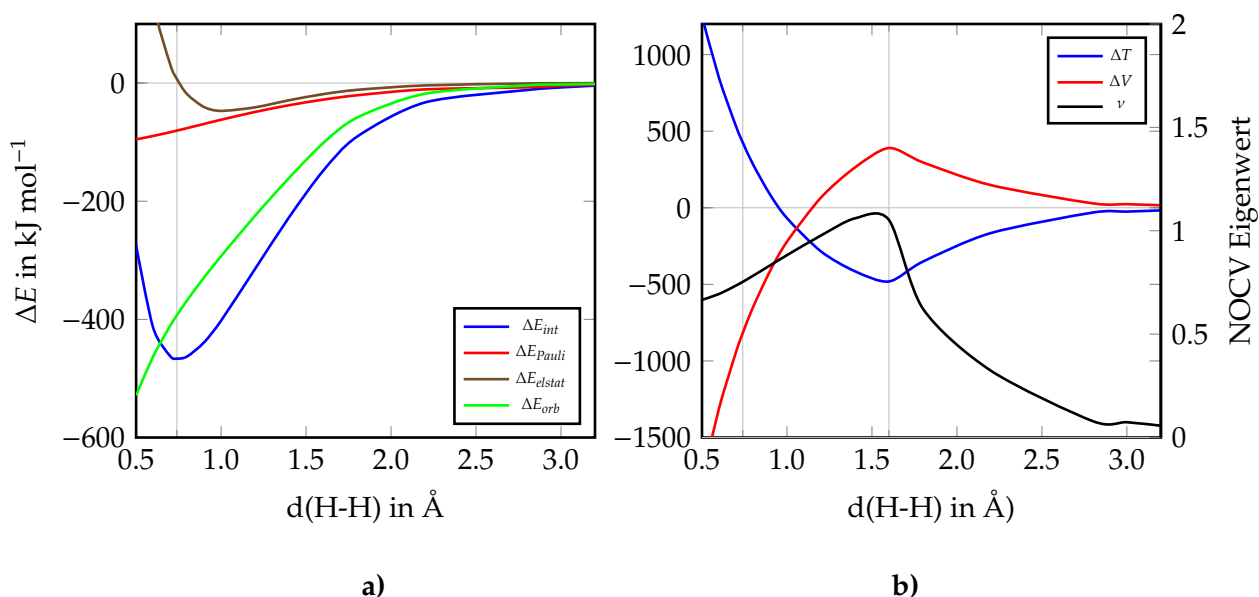


Abbildung 7.4.: **a)** Darstellung der Ergebnisse der pEDA für die Analyse der Bindung in H₂ für unterschiedliche Abstände d(H-H). **b)** Darstellung der Ergebnisse der pEDA-NOCV für die Analyse der Bindung in H₂ für unterschiedliche Abstände d(H-H).

Der Orbitalrelaxationsterm für H₂ wird durch eine NOCV Deformationsdichte beschrieben. Der in Abbildung 7.4-b beschriebene Verlauf des dazugehörigen Energieeigenwertes kann nun in die Anteile der kinetischen und potentiellen Energieänderung untergliedert werden. Für kleiner werdende Bindungsabstände, bis zu einem Abstand von circa 1.6 Å, zeigt ΔT einen zunehmend stabilisierenden Charakter und ΔV einen zunehmend destabilisierenden Charakter. Wird d(H-H) kleiner als 1.6 Å, dann kommt es zu einer Trendumkehr. Dabei wird ΔV zunehmend stabilisierender und ΔT zunehmend destabilisierender. Am Gleichgewichtsabstand wird ΔE_{orb} durch die Summe einer attraktiven, potentiellen Energieverminderung und einer repulsiven, kinetischen Energievergrößerung beschrieben. Diese Trends spiegeln sich in den NOCV Deformationsdichten entlang unterschiedlicher

Bindungsabstände wieder. (Abb. 7.5)

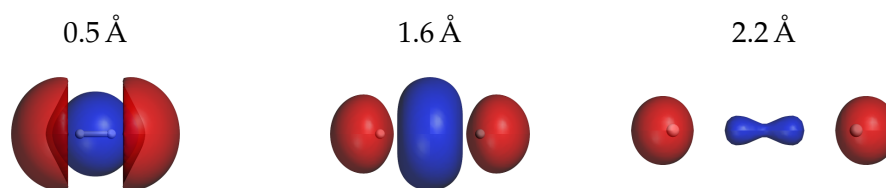


Abbildung 7.5.: Darstellung der NOCV Deformationdichten für die Bindungsanalyse von H_2 bei drei unterschiedlichen Abständen $d(H-H)$. (Konturwert: ± 0.003)

Wird die kinetische Energie mit dem beanspruchbaren Raumbereich für die Anwesenheit von Elektronendichte gleichgesetzt, sollte auch die Änderung der kinetischen Energie durch die Deformation der Elektronendichte wieder zu erkennen sein. Vor dem Umschlagspunkt (>1.6 Å) kann die Verminderung der kinetischen Energie so interpretiert werden, dass hier sowohl der Raumbereich als auch die Menge der verschobenen Elektronendichte durch die Bindungsbildung zunimmt. Am Umschlagspunkt erreichen beide Faktoren ein Maximum und für kleinere Bindungsabstände vermindert sich der beanspruchbare Raumbereich zusehends. Dies führt so weit, dass im Bereich des Gleichgewichtsabstands die Elektronendichte auf einen kleinen Raumbereich komprimiert wird, wodurch die Erhöhung des Beitrags der kinetischen Energie verstanden werden kann. Ähnlich kann die Änderung der potentiellen Energie erklärt werden. Vor dem Umschlagspunkt wird die Elektronendichte aus einem kernnahen in einen kernfernen Raumbereich verschoben, wodurch die Kern-Elektronen-Anziehung vermindert wird. Nachdem der Umschlagspunkt überwunden ist, wird Elektronendichte in einem Raumbereich komprimiert, auf welchen das Kernpotential von zwei H-Atomen wirkt. Somit wird die Kern-Elektronen-Anziehung maximiert und überkompensiert die ebenfalls auftretende Elektron-Elektron-Abstoßung.

Der Verlauf in Abb. 7.4-b zeigt weiterhin, dass im Bereich des Minimums des Beitrags der kinetischen Energie auch das Maximum des NOCV Eigenwertes zu finden ist. Dies wiederum besagt, dass für dieses System die Stabilisierung durch die kinetische Energie am stärksten ist, wenn auch die größte Menge an Elektronendichte beteiligt sind. Eine andere Größe, welche Aussagen über die Lokalisierung von Elektronen zulässt, ist der *total position-spread tensor* (TPS).ⁱⁱⁱ Der TPS wurde ebenfalls für das Wasserstoffmolekül für unterschiedliche Bindungsabstände berechnet und kommt zu dem Ergebnis, dass die Elektronen am stärksten im Abstandsbereich von $d(H-H)=1.55$ Å bis 1.65 Å delokalisiert sind.^[136] In diesem Bereich hat auch der NOCV Eigenwert ein Maximum, was nahe legt, dass hier eine Delokalisierung der Elektronen der Wasserstoffatome in Richtung des Bindungsmittelpunktes statt findet.

ⁱⁱⁱDiese Größe gibt einen skalaren Wert über die Verteilung von Elektronen im System. Große Werte bedeuten starke Delokalisierung. Werte in der Nähe von Null beschreiben lokalisierte Situationen.

7.3.2. Das Helium-Dimer

Das He-Atom besitzt eine abgeschlossene 1s-Schale. Wird im He_2 die Linearkombination der beiden 1s-AOs gebildet, entsteht ein bindendes und ein antibindendes σ -MO, welche beide voll besetzt sind. Damit ist das Helium-Dimer ein exzellentes Beispiel für ein nicht-kovalent „gebundenes“ System. Lediglich dispersive Wechselwirkungen zwischen beiden Atomen erzeugen eine schwache, attraktive Wechselwirkung mit einem sehr großen Gleichgewichtsabstand. Mit Hilfe der DFT Methoden ist dieses System kaum quantitativ korrekt beschreibbar. Trotzdem sollen die Beiträge der pEDANOPR präsentiert werden, da für dieses System die einfachste repulsive Wechselwirkung zwischen zwei Fragmenten vorliegt.

Um einen Überblick über die Entwicklung der Dekompositionsterme zu erhalten, wurde die Bindungslänge $d(\text{He-He})$ von 0.5 Å bis 2.5 Å variiert. Für die daraus resultierenden Strukturen wurden die Bindungsanalysen pEDANOCV und pEDANOPR durchgeführt. Der Verlauf der pEDA-Ergebnisse ist in Abbildung 7.6 dargestellt.

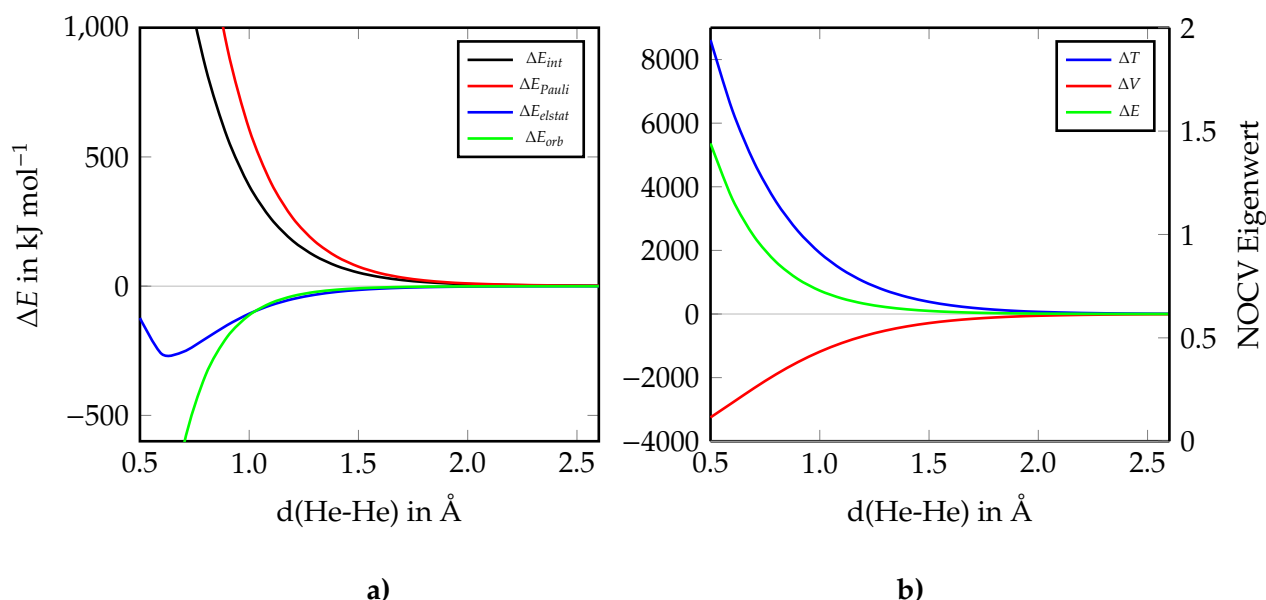


Abbildung 7.6.: **a)** Darstellung der Ergebnisse der pEDA für die Analyse der Bindung in He_2 für unterschiedliche Abstände $d(\text{He-He})$. **b)** Darstellung der Ergebnisse der pEDANOPR für die Analyse der Bindung in He_2 für unterschiedliche Abstände $d(\text{He-He})$.

Wie zu erwarten, zeigt die Wechselwirkungsenergie ΔE_{int} in dem gezeigten Bindungsabstandsbereich kein Minimum. Dies bedeutet, dass keine der berechneten Strukturen als stabil betrachtet werden kann, was mit experimentellen Ergebnissen übereinstimmt. Ausschlaggebend ist dabei, dass die attraktiven Energiebeiträge ($\Delta E_{\text{elstat}} + \Delta E_{\text{orb}}$) den repulsiven Term ΔE_{Pauli} nicht kompensieren. Was auch nicht überraschend ist für die Wechselwirkung zweier Atome mit abgeschlossener 1s-Schale. Die energetischen Verläufe der Pauli-

Dekompositionsterme ΔT , ΔV und ΔE zeigen einen gleichbleibenden Trend im gezeigten Bindungsabstandsbereich. Dabei ist der Beitrag der Änderung der kinetischen Energie immer destabilisierend und für die potentielle Energie immer stabilisierend. Dieser Zusammenhang kann mit Hilfe der dazugehörigen Deformationsdichte verdeutlicht werden. (Abbildung 7.7)

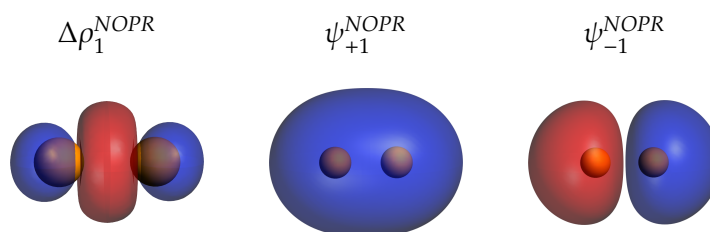


Abbildung 7.7.: Darstellung der stärksten NOPR Deformationsdichte und der dazugehörigen NOCV Orbitale für He_2 bei einem Bindungsabstand von 1.0 \AA .

Dabei wird deutlich, dass Elektronendichte aus dem Überlappungsbereich der beiden 1s-Orbitale in Richtung der Kerne verschoben wird. Einen noch detaillierteren Einblick liefern dabei die dazugehörigen NOPR Orbitale ψ_{+1}^{NOPR} und ψ_{-1}^{NOPR} . Hier zeigt ψ_{+1}^{NOPR} die $(++)$ - und ψ_{-1}^{NOPR} die $(+-)$ -Kombination der 1s-Orbitale der beiden He-Atome. Findet nun der Elektronendichtefluss zwischen den NOPR-Orbitalen statt, wird der Raumbereich zwischen den beiden Kernen Elektronendichte verlieren und die Rückseiten der Kerne Elektronendichte gewinnen. Besonders am NOPR Orbital ψ_{-1}^{NOPR} ist erkennbar, was von *Mitoraj et al.*, *Bickelhaupt* und *Baerends* schon dokumentiert wurde, dass die Einführung des Pauli-Prinzips in Form des Orthogonalisierungsschemas die Erzeugung von zusätzlichen Knotenflächen bewirkt.^[68, 137]

7.3.3. Das Stickstoff-Molekül

Als Element der 2. Periode und 15. Gruppe hat das N-Atom im Grundzustand folgende Elektronenkonfiguration $[1s^2 2s^2 2p^3]$. Wird die Hundsche Regel zur Besetzung entarteter Orbitale angewandt, so folgt ein Quartett-Zustand, bei dem das p_x -, p_y - und p_z -Orbital jeweils mit einem Elektron besetzt sind und dabei alle den gleichen Spin haben. Im N_2 -Molekül kann von zwei entgegengesetzt polarisierten N-Atomen ausgegangen werden, wodurch die Möglichkeit besteht drei kovalente Bindungen auszubilden. Stimmt nun das Molekül- und das Orbitalkoordinatensystem überein, ist die Linearkombination der p-Orbitale beider Zentren zu den bindenden σ - und π -Orbitalen und zu den anti-bindenden σ^* - und π^* -Orbitalen trivial. Die übrigen s-Orbitale der N-Atome werden auf Grund des Pauli-Prinzips abstoßend wirken. Die durch die pEDANOPR resultierenden Einzeltermine der Pauli-Repulsion

II. Erweiterung des EDANOCV Schemas zur Analyse periodischer Systeme

sollten denen des Helium-Dimers ähneln. Die Einzelterme der pEDANOCV für die Orbitalrelaxation geben hier die Möglichkeiten die σ - und π -artige Wechselwirkung zu vergleichen. Zuerst sollen aber die pEDA-Ergebnisse für die Bindungsanalyse von N_2 vorgestellt werden. (Abb. 7.8)

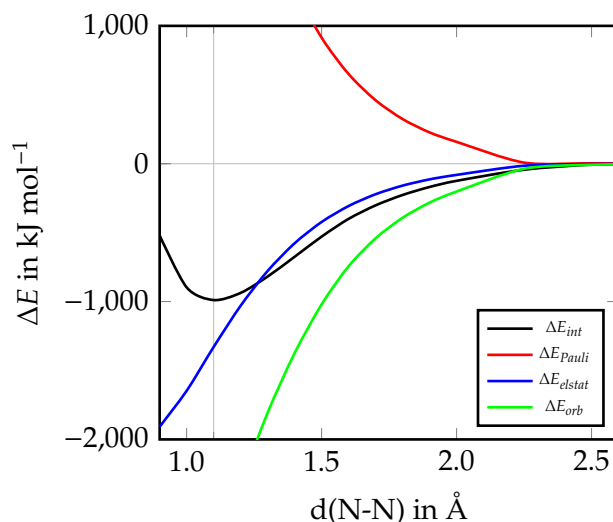


Abbildung 7.8.: Darstellung der Ergebnisse der pEDA für die Analyse der Bindung in N_2 für unterschiedliche Abstände $d(N-N)$ in Å.

Das Minimum von ΔE_{int} liegt bei 1.100 Å und zeigt somit eine gute Übereinstimmung mit dem experimentellen Gleichgewichtsabstand von N_2 bei 1.098 Å.^[129] Im Gegensatz zum Wasserstoffdimer sind die beiden attraktiven Wechselwirkungsterme über den betrachteten Abstandsbereich immer negativ, wobei das Verhältnis von $\Delta E_{elstat}:\Delta E_{orb}$ immer im Bereich von 40:60 liegt. Weiterhin ist der Pauli-Repulsionsterm über den betrachteten Abstandsbereich immer positiv.

Der Orbitalrelaxationsterm am Gleichgewichtsabstand setzt sich aus vier signifikanten Beiträgen zusammen: zwei σ -artige und zwei π -artige Wechselwirkungen. (Abb. 7.9) Dabei sind die beiden π -artigen Beiträge identisch, weshalb lediglich eine der dazugehörigen NOCV Deformationsdichten präsentiert wird. Unglücklicherweise werden die beteiligten p-Orbitale an den N-Atomen, welche orthogonal zur Bindungsachse orientiert sind, miteinander gemischt, wodurch die Hantelform verloren geht und eine Donutform entsteht. Dies kann auch anhand der NOCV Deformationsdichte $\Delta\rho_{\pi 1=\pi 2}^{NOCV}(\alpha + \beta)$ erkannt werden. Sowohl in den Bereichen der Ladungsabnahme als auch der -zunahme ist die Elektronendichte um die Bindungsachse herum verteilt. Beide σ -artigen NOCV Deformationsdichten zeigen Elektronendichteakkumulation entlang der Bindungsachse, sowohl zwischen den beiden Kernen als auch auf den abgewandten Seiten des Kerns. Abgesehen von der energetischen Differenzierung kann auch ein Unterschied im Ursprung des Elektronendichteflusses erkannt werden.

Dabei scheint $\Delta\rho_{\sigma_1}^{NOCV}(\alpha + \beta)$ kernnahe Elektronendichte zu delokalisieren und $\Delta\rho_{\sigma_2}^{NOCV}(\alpha + \beta)$ kernferne Elektronendichte auf der Bindungsachse zu lokalisieren.

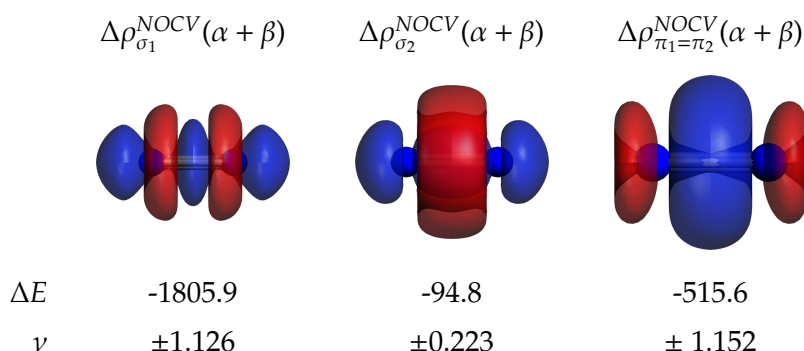


Abbildung 7.9.: Darstellung der NOCV Deformationsdichten für N_2 bei einem Bindungsabstand von 1.100 Å. (Konturwert: ± 0.01)

Der Pauli-Repulsionsterm wird am Gleichgewichtsabstand durch zwei signifikante Beiträge beschrieben, welche Elektronendichte entlang der Bindungsachse verschieben. Da es sich dabei um die Repulsion der 2s-Orbitale an beiden Kernen handeln sollte, könnten die Beiträge als σ -artig beschrieben werden. (Abb. 7.10) Allerdings handelt es sich hier nicht um eine bindungsbildende, sondern viel mehr um eine bindungsbrechende Wechselwirkung^{iv}, weshalb die Begrifflichkeiten eventuell zu Missverständnissen führen können. Der erste Beitrag $\Delta\rho_1^{NOPR}(\alpha + \beta)$ weist Ähnlichkeiten im Vergleich zu der NOPR Deformationsdichte des Helium-Dimers in Abbildung 7.7 auf. Der zweite Beitrag sieht allerdings auf den ersten Blick unverständlich aus, da hier Elektronendichte zwischen den Kernen akkumuliert wird. Zuerst sei angemerkt, dass der NOPR-Eigenwert $\nu_2^{NOPR}(\alpha + \beta)$ weniger als 5 % der Summe der beiden Eigenwerte und der energetische Anteil von $\Delta E_2^{NOPR}(\alpha + \beta)$ sogar weniger als 2 % bezogen auf den Gesamtenergiebeitrag $\Delta\tilde{E}_{Pauli}$ entspricht. Die Orthogonalisierung wird also durch den ersten Term dominiert und der zweite ist nahezu vernachlässigbar. Um beide Beiträge detaillierter diskutieren zu können, sind zusätzlich zu den NOPR Deformationsdichtesummen von α - und β -Spin auch die NOPR Eigenwerte und Energiebeiträge, sowie die einzelnen NOPR Deformationsdichten und NOPRs für den α -Spin dargestellt.

Die NOPR Deformationsdichte $\Delta\rho_1^{NOPR}(\alpha + \beta)$ zeigt den Elektronendichteverschiebung vom Überlappungsbereich zwischen Kernen in Richtung der Kerne beziehungsweise deren Rückseiten. Die NOPR Deformationsdichte für den α -Spin $\Delta\rho_1^{NOPR}(\alpha)$ zeigt dabei, dass nicht nur s-Orbitale an der Deformationsdichte sondern auch p-Orbitale beteiligt sind. Anhand der Höhenliniendarstellung der NOPRs, welche $\Delta\rho_1^{NOPR}(\alpha)$ aufbauen, kann der Einfluss der Or-

^{iv} Bickelhaupt und Baerends haben in deren Review [137] ganz ähnlich mit dem Gegenteil der Bindungsbildung bezüglich des Einflusses der Orthogonalisierung argumentiert.

II. Erweiterung des EDANOCV Schemas zur Analyse periodischer Systeme

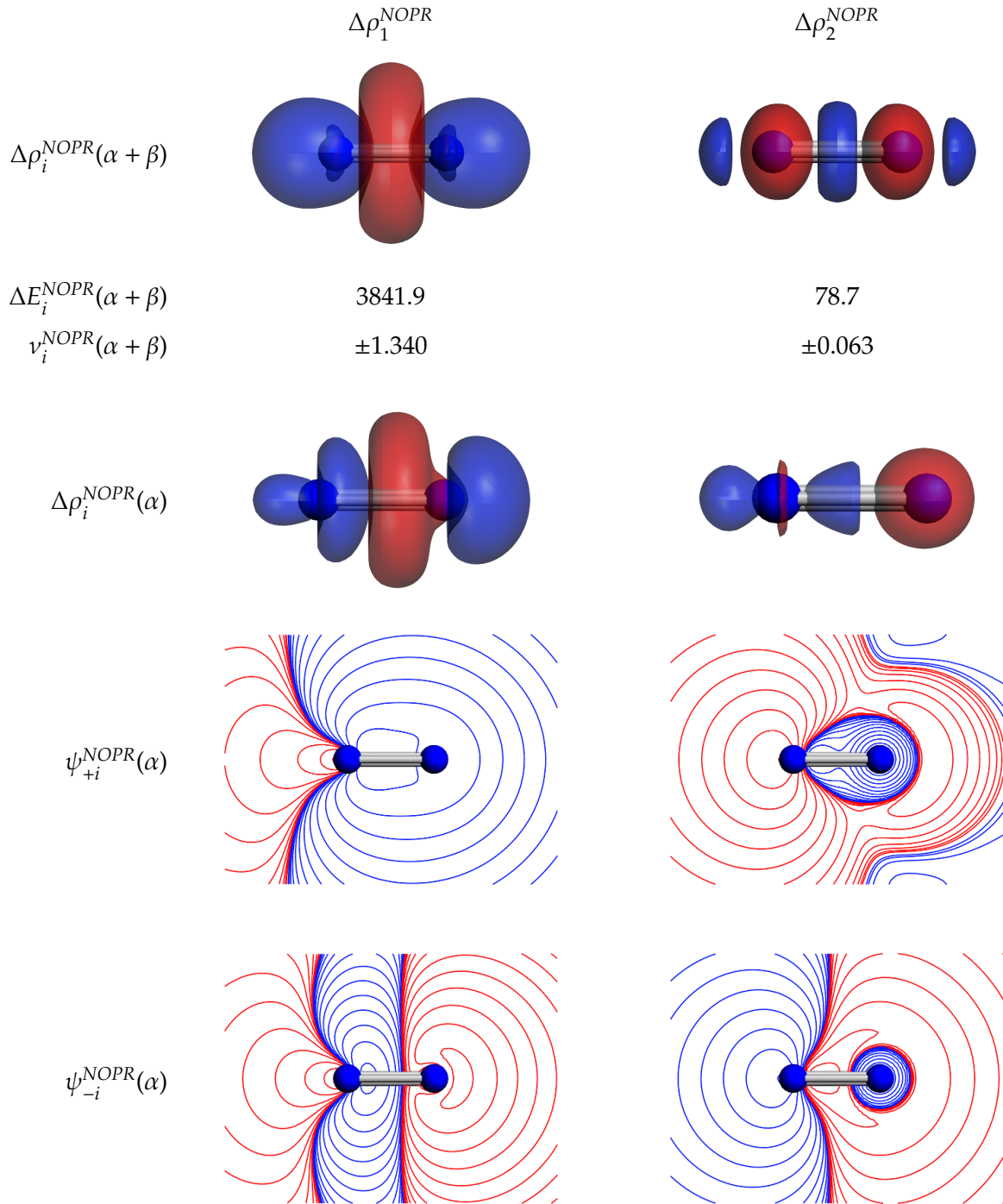


Abbildung 7.10.: Darstellung der NOPR Deformationsdichten und der dazugehörigen NOPRs für N_2 bei einem Bindungsabstand von 1.100 Å.

thogonalisierung erneut gut nachvollzogen werden. Für $\psi_{+1}^{NOPR}(\alpha)$, welches ein lokalisiertes Orbital vor der Orthogonalisierung beschreibt, ist keine Knotenfläche zwischen den Kernen erkennbar. Für $\psi_{-1}^{NOPR}(\alpha)$, welches ein lokalisiertes Orbital nach der Orthogonalisierung beschreibt, ist eine Knotenfläche zwischen den Kernen hinzugekommen. Die NOPR De-

formationsdichte $\Delta\rho_2^{NOPR}(\alpha + \beta)$ zeigt nun Elektronendichtever Schub von einer kernnahen Region in Richtung des Bindungsmittelpunktes. Das widerspricht auf den ersten Blick der Vorstellung von Orthogonalisierung in Bezug auf die Darstellung von zwei Fragmentwellenfunktionen ohne Überlappung von Orbitalen mit gleichem Spin. Werden allerdings nicht die Deformationsdichten betrachtet, sondern die dazugehörigen NOPR Orbitale, dann kann für $\psi_{+2}^{NOPR}(\alpha)$ ein Bereich erkannt werden, welcher beide Kerne verbindet. Dieser Bereich wird durch die Orthogonalisierung aufgehoben und eine neue Knotenfläche entsteht zwischen den Kernen (Vgl. $\psi_{-2}^{NOPR}(\alpha)$).

Krapp *et al.* haben sich mit Hilfe der EDA mit zweiatomigen Verbindungen der zweiten und dritten Periode beschäftigt.^[133] Dabei wurden auch Deformationsdichten für N_2 berechnet, welche unter anderem den Einfluss der Orthogonalisierung zeigen. Diese ist gut mit der NOPR-Deformationsdichte $\Delta\rho_1^{NOPR}$ vergleichbar. Mit Hilfe der pEDANOPR kann nun auch ein dazugehöriger Energiewert ermittelt werden. Auch die Möglichkeit der Zerlegung in weitere Beiträge ist mit dieser Methode nun möglich.

Die vorgestellten Beiträge der pEDANOCV und pEDANOPR für N_2 wurden für unterschiedliche Bindungsabstände berechnet, um das Verhalten der kinetischen und potentiellen Energieanteile für kurze und lange Abstände einschätzen zu können. Die erhaltenen Ergebnisse sind in Abbildung 7.11 dargestellt.

Die Verläufe der beiden NOCV Deformationsdichten $\Delta\rho_{\sigma_1}^{NOCV}$ und $\Delta\rho_{\pi}^{NOCV}$ verhalten sich ähnlich zu der NOCV Deformationsdichte von H_2 , da in beiden Fällen für ΔT_i^{NOCV} ein Minimum und gleichzeitig für ΔV_i^{NOCV} ein Maximum vorhanden ist. Allerdings tritt dieses Phänomen bezogen auf den Bindungsabstand im Vergleich zu den Ergebnissen für H_2 viel später auf, weshalb in beiden Fällen der Beitrag der kinetischen Energie stabilisierend und der Beitrag der potentiellen Energie destabilisierend wirkt. Weiterhin geht hervor, dass der σ_1 -Beitrag im Bereich des Gleichgewichtsabstands in etwa viermal so groß ist wie der π -Beitrag. Da es zwei entartete π -Beiträge gibt, verringert sich diese Dominanz auf ein Verhältnis von 1.8:1 ($\sigma_1:(2 \cdot \pi)$). Für größere Abstände verschiebt sich das Verhältnis zu 8:1. Auch der Verlauf der Beiträge von ΔT_i^{NOCV} und ΔV_i^{NOCV} unterscheidet sich. Besonders auffällig sind die unterschiedlichen Extrempunktbereiche der kinetischen und potentiellen Beiträge, welcher für den π -Beitrag für deutlich längere Bindungsabstände auftreten. Erwähnenswert ist auch der σ_2 -Beitrag, welcher ebenfalls Akkumulation von Elektronendichte zwischen den beiden Kernen beschreibt. Allerdings ist dabei das Verhältnis von kinetischer und potentieller Energieänderung umgekehrt, $\Delta T_{\sigma_2}^{NOCV}$ ist destabilisierend und $\Delta V_{\sigma_2}^{NOCV}$ ist stabilisierend. Hier kann angenommen werden, dass $\Delta\rho_{\sigma_2}^{NOCV}$ jenen Elektronenfluss beschreibt, welcher durch $\Delta\rho_{\sigma_1}^{NOCV}$ nicht hinreichend beschrieben werden kann. Unter der Annahme, dass beide σ -artigen NOCV Deformationsdichten zur Beschreibung einer kovalenten Wechselwirkung herangezogen werden müssen, wurde an dieser Stelle die Idee, dass die neuen Dekom-

II. Erweiterung des EDANOCV Schemas zur Analyse periodischer Systeme

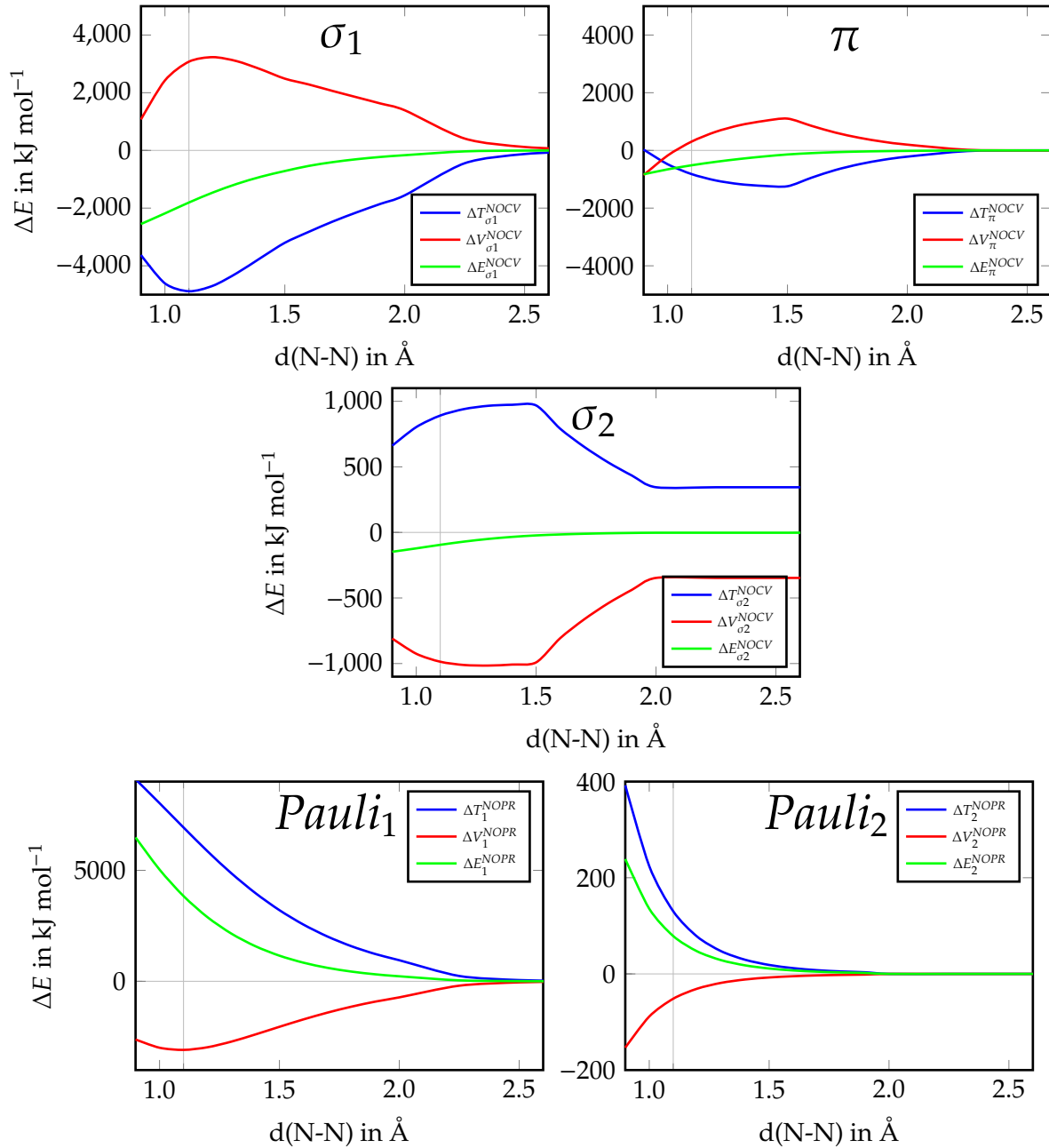


Abbildung 7.11.: Darstellung der Ergebnisse der pEDANOCV für die σ - und π -artige Orbitalrelaxation und der Ergebnisse der pEDANOPR für die beiden Pauli-Repulsionsterme für die Analyse der Bindung in N_2 für unterschiedliche Abstände $d(N-N)$.

positionsterme der kinetischen und potentiellen Energie zur Charakterisierung von bindungsbildenden und polarisierenden Orbitalrelaxationsbeiträgen genutzt werden können, verworfen. Die Summe der NOCV Deformationsdichten und Energiebeiträge von σ_1 und σ_2 beschreiben den eigentlichen Elektronenfluss zur Ausbildung der σ -Bindung.

Die Verläufe der beiden NOPR Deformationsdichten $\Delta\rho_1^{\text{NOPR}}$ und $\Delta\rho_2^{\text{NOPR}}$ verhalten sich

ähnlich zu der NOPR Deformationsdichte des Helium-Dimers. In allen Fällen ist der Beitrag der kinetischen Energie stark destabilisierend und der Beitrag der potentiellen Energie stabilisierend. Dieser Zusammenhang ist im Einklang mit der Verminderung des Bewegungsfreiheitsgrades der zu orthogonalisierenden Orbitale und der daraus resultierenden Lokalisierung der Elektronen in der Nähe der Kerne, wodurch die Kern-Elektron-Wechselwirkung vergrößert wird. Für $\Delta\rho_1^{NOPR}$ ist allerdings zu erkennen, dass ΔV_1^{NOPR} für einen kleiner werdenden Bindungsabstand ein Minimum durchläuft und dann weniger stabilisierend wird. Dies kann mit einer stärkeren Lokalisierung von Elektronen in den Bereich des Kerns begründet werden, welcher die Elektronen-Elektronen-Abstoßung begünstigt. Je mehr Elektronen am Kern sind und je kürzer die Bindung ist, desto wahrscheinlicher wird es also auch einen repulsiven, potentiellen Energiebeitrag vor zu finden.

8. Anwendung für zwei- und dreidimensionale Modellsysteme

In diesem Kapitel wird zunächst das Konvergenzverhalten der Ergebnisse der pEDANOCV für Rechnungen mit PBC vorgestellt, wobei verschiedene Adsorbat-Oberflächen-Wechselwirkungen als Testsysteme ausgewählt wurden.

Anschließend werden die Ergebnisse der Bindungsanalyse für verschiedenste Anwendungsbeispiele präsentiert, wobei ein Schwerpunkt die Bindungsanalyse zwischen Adsorbaten und einer Silizium(001)-Oberfläche darstellt. Zusätzlich werden die Möglichkeiten der pEDANOCV zur Analyse von Bindungen innerhalb von dreidimensionalen Molekülkristallen gezeigt.

8.1. Konvergenz der Ergebnisse

Wie bereits in den Abschnitten 4.1 und 5.1 für die pEDA und im Abschnitt 7.1 für die molekulare pEDANOCV wurden die Ergebnisse bezüglich des Konvergenzverhaltens bei wechselnden BS und Acc-Parametern getestet. Im Gegensatz zur pEDA für ausgedehnte Systeme ist das Konvergenzverhalten für unterschiedlich genaue Berechnung des reziproken Raums hier zu vernachlässigen, da die pEDANOCV lediglich für Rechnungen unter Einbeziehung des Γ -Punktes eingearbeitet ist. Das kann damit begründet werden, dass sich die Anzahl der Ergebnisse entsprechend der Menge an berechneten \mathbf{k} -Punkten vervielfacht und somit eine Interpretation der Bindungswechselwirkungen verkompliziert wird.

Dementsprechend wird lediglich das Verhalten der pEDANOCV-Ergebnisse bei Verwendung der unterschiedlichen BS (DZ, TZP, TZ2P, QZ4P) mit und ohne Einbeziehung der FC-Näherung für ausgedehnte Systeme dokumentiert werden. Ebenso soll auch das Konvergenzverhalten bei unterschiedlichen Acc-Parametern ermittelt werden, wobei ganzzahlige Werte von 3 bis 6 getestet werden.

Vorab sei darauf hingewiesen, dass während der Berechnung der Orthogonalitätsbedingungen im pEDANOCV-Modul ein Test bezüglich der Überlapp-Matrix im Vergleich zu einer Einheitsmatrix durchgeführt wird (Gl. 3.15), wobei für die Rechnungen mit quadruple- ζ -BS Fehlermeldungen aufgetreten sind. Diese stehen im Zusammenhang mit der numeri-

schen Instabilität für diese BS. Deshalb sind für die BS-Konvergenz lediglich DZ-, TZP- und TZ2P-BS aufgeführt.

Folgende Testverbindungen wurden ausgewählt:

- CO/c(4×2)-Si(001) (7)
- C₂H₂/c(4×2)-Si(001) (8)
- CO/c(2×2)-TiO₂(011) (19)

Dabei fallen die Verbindungen 7 und 19 in die Kategorie der Donor-Akzeptor-Wechselwirkung und die Verbindung 8 in die Kategorie der *shared-electron*-Bindung.ⁱ Die Oberflächen sind dabei auf halbleitende Materialien beschränkt, da zum einen für Isolatoren keine Unterschiede im Konvergenzverhalten zu erwarten sind und zum anderen für Metalle die allgemeine Genauigkeit dieser Methode auf Grund der Näherung des reziproken Raum ausschließlic mit dem Γ -Punkt unzureichend ist.

Die Ergebnisse der Konvergenzstudien bezüglich Verwendung unterschiedlicher BS und Acc-Parameter für die drei Testverbindungen sind in den Tabelle 8.1 bis 8.3 zusammengefasst.

Auf eine detaillierte Diskussion wird verzichtet, da die Ergebnisse dieser Konvergenzstudien gut vergleichbar mit denen in den Abschnitten 4.1 und 5.1 für die pEDA und im Abschnitt 7.1 für die molekulare pEDANOCV erhaltenen Ergebnissen sind. Erneut sind die triple- ζ -BS am verlässlichsten unabhängig davon ob die FC-Näherung genutzt wird oder nicht. Die double- ζ -BS zeigen deutliche Unterschiede zu den triple- ζ -BS und sind unter Umständen von der Einführung der FC-Näherung abhängig. Die Nicht-Verwendbarkeit des quadruple- ζ -BS auf Grund der numerischen Instabilität, welche sich in einer ungenauen Orthogonalisierung niederschlägt, ist leider auch hier der Fall. Gerade in Hinblick auf die Verminderung des BSSE ist die Nutzung ausreichend großer BS notwendig, da somit der Einfluss der Einführung weiterer Basisfunktionen, in Form des nächsten Fragments, zu geringeren energetischen Veränderungen führen sollte. Somit bleibt zu hoffen, dass die triple- ζ -BS diesbezüglich hinreichend genau sind. Die Nutzung größerer BS wäre allerdings aus Sicht der Einschätzung und Verminderung des BSSE wünschenswert.

Die Verwendung eines Acc-Parameters von 4 ist für alle drei Verbindungen hinreichend genau zur Diskussion der Gesamtenergiebeiträge und Eigenwerte der NOCV Deformationsdichten. Für die Beiträge der kinetischen und potentiellen Energie der NOCV Beiträge ist ein Acc-Parameter von 6 oder höher notwendig und unter Umständen ist keine Konvergenz erkennbar (Vgl. System 8).

ⁱBezüglich der Diskussion der Strukturen sei auf die Abschnitte 5.2.3 oder 8.3 verwiesen.

II. Erweiterung des EDANOCV Schemas zur Analyse periodischer Systeme

Tabelle 8.1.: Ergebnisse zur Basissatz- und der Acc-Parameter-Konvergenz für die Donor-Akzeptor-Wechselwirkung von CO auf Silizium (7).

| Basissatz-Konvergenz | | | | | | | | | |
|--------------------------|---|-------------|--------------|--------------|--------------|-------------|--------------|--------------|--------------|
| BS | | | | | BS+FC | | | | |
| | | v_i | ΔE_i | ΔT_i | ΔV_i | v_i | ΔE_i | ΔT_i | ΔV_i |
| DZ | 1 | ± 0.850 | -256.3 | -2064.2 | 1807.9 | ± 0.875 | -281.8 | -2183.2 | 1901.4 |
| | 2 | ± 0.625 | -83.4 | -243.1 | 159.7 | ± 0.626 | -79.9 | -235.7 | 155.8 |
| | 3 | ± 0.554 | -84.5 | -334.5 | 250.1 | ± 0.559 | -80.8 | -335.7 | 254.9 |
| | 4 | ± 0.246 | -46.4 | 448.9 | -495.3 | ± 0.222 | -37.8 | 475.5 | -513.3 |
| | 5 | ± 0.066 | -4.0 | -21.1 | 17.0 | ± 0.095 | -20.9 | -260.7 | 239.8 |
| | 6 | ± 0.061 | -4.5 | 26.2 | -30.7 | ± 0.063 | -5.1 | 20.7 | -25.7 |
| TZP | 1 | ± 0.846 | -272.5 | -2204.2 | 1931.7 | ± 0.848 | -273.7 | -2180.8 | 1907.1 |
| | 2 | ± 0.624 | -86.9 | -270.8 | 183.9 | ± 0.622 | -86.4 | -265.7 | 179.3 |
| | 3 | ± 0.544 | -86.2 | -354.1 | 268.0 | ± 0.544 | -85.8 | -352.5 | 266.8 |
| | 4 | ± 0.277 | -64.1 | 472.5 | -536.6 | ± 0.277 | -64.0 | 475.5 | -539.5 |
| | 5 | ± 0.081 | -4.7 | -49.9 | 45.2 | ± 0.082 | -4.7 | -45.3 | 40.6 |
| | 6 | ± 0.051 | -1.4 | 95.4 | -96.8 | ± 0.050 | -1.4 | 107.3 | -108.7 |
| TZ2P | 1 | ± 0.852 | -273.9 | -2206.0 | 1932.1 | ± 0.854 | -275.4 | -2186.6 | 1911.2 |
| | 2 | ± 0.628 | -88.1 | -273.9 | 185.8 | ± 0.626 | -87.5 | -269.7 | 182.1 |
| | 3 | ± 0.546 | -87.0 | -357.7 | 270.7 | ± 0.547 | -86.6 | -355.8 | 269.2 |
| | 4 | ± 0.279 | -65.6 | 482.9 | -548.4 | ± 0.279 | -65.5 | 488.2 | -553.7 |
| | 5 | ± 0.081 | -4.6 | -47.8 | 43.1 | ± 0.082 | -4.7 | -38.9 | 34.2 |
| | 6 | ± 0.050 | -1.4 | 89.8 | -91.2 | ± 0.049 | -1.3 | 103.2 | -104.6 |
| Acc-Parameter-Konvergenz | | | | | | | | | |
| Acc 3 | | | | | Acc 4 | | | | |
| | 1 | ± 0.860 | -278.0 | -2226.7 | 1948.7 | ± 0.855 | -276.0 | -2190.8 | 1914.8 |
| | 2 | ± 0.632 | -89.5 | -283.2 | 193.7 | ± 0.627 | -87.6 | -280.9 | 193.3 |
| | 3 | ± 0.555 | -87.4 | -342.2 | 254.8 | ± 0.548 | -86.6 | -350.9 | 264.3 |
| | 4 | ± 0.278 | -65.8 | 473.5 | -539.3 | ± 0.280 | -65.7 | 502.0 | -567.7 |
| | 5 | ± 0.083 | -4.5 | -50.6 | 46.1 | ± 0.082 | -4.4 | -41.5 | 37.1 |
| | 6 | ± 0.054 | -2.1 | 76.5 | -78.5 | ± 0.049 | -1.3 | 96.2 | -97.6 |
| Acc 5 | | | | | Acc 6 | | | | |
| | 1 | ± 0.854 | -275.4 | -2186.6 | 1911.2 | ± 0.855 | -275.3 | -2198.1 | 1922.8 |
| | 2 | ± 0.626 | -87.5 | -269.7 | 182.1 | ± 0.630 | -87.9 | -279.0 | 191.1 |
| | 3 | ± 0.547 | -86.6 | -355.8 | 269.2 | ± 0.550 | -86.9 | -352.7 | 265.9 |
| | 4 | ± 0.279 | -65.5 | 488.2 | -553.7 | ± 0.278 | -65.4 | 486.5 | -551.9 |
| | 5 | ± 0.082 | -4.7 | -38.9 | 34.2 | ± 0.080 | -4.3 | -41.8 | 37.5 |
| | 6 | ± 0.049 | -1.3 | 103.2 | -104.6 | ± 0.050 | -1.4 | 98.9 | -100.3 |

Tabelle 8.2.: Ergebnisse zur Basissatz- und Acc-Parameter-Konvergenz für die shared-electron-Wechselwirkung von Ethin auf Silizium (8).

| Basissatz-Konvergenz | | | | | | | | | |
|--------------------------|---|-------------|--------------|--------------|--------------|-------------|--------------|--------------|--------------|
| BS | | | | | | | | | |
| BS+FC | | | | | | | | | |
| | | v_i | ΔE_i | ΔT_i | ΔV_i | v_i | ΔE_i | ΔT_i | ΔV_i |
| DZ | 1 | ± 1.249 | -474.4 | -1086.8 | 612.4 | ± 1.244 | -471.9 | -1113.7 | 641.9 |
| | 2 | ± 1.072 | -487.2 | -796.1 | 308.9 | ± 1.065 | -484.6 | -844.9 | 360.3 |
| | 3 | ± 0.294 | -23.2 | -478.3 | 455.2 | ± 0.290 | -23.3 | -459.6 | 436.3 |
| | 4 | ± 0.232 | -18.8 | -133.5 | 114.7 | ± 0.229 | -18.4 | -126.5 | 108.1 |
| | 5 | ± 0.191 | -16.4 | 46.0 | -62.4 | ± 0.191 | -23.7 | -30.3 | 6.6 |
| | 6 | ± 0.166 | -25.7 | -227.8 | 202.2 | ± 0.172 | -24.3 | -182.3 | 158.1 |
| TZP | 1 | ± 1.300 | -485.0 | -879.3 | 394.3 | ± 1.299 | -485.3 | -871.8 | 386.4 |
| | 2 | ± 1.099 | -501.7 | -741.3 | 239.6 | ± 1.097 | -501.7 | -726.9 | 225.3 |
| | 3 | ± 0.390 | -45.4 | -431.7 | 386.4 | ± 0.390 | -45.6 | -426.3 | 380.7 |
| | 4 | ± 0.237 | -19.2 | -122.1 | 102.9 | ± 0.236 | -19.0 | -122.6 | 103.6 |
| | 5 | ± 0.218 | -25.2 | 46.3 | -71.5 | ± 0.218 | -24.6 | 58.6 | -83.2 |
| | 6 | ± 0.186 | -23.1 | -139.4 | 116.3 | ± 0.186 | -23.2 | -133.9 | 110.7 |
| TZ2P | 1 | ± 1.303 | -484.1 | -875.6 | 391.6 | ± 1.303 | -484.6 | -871.1 | 386.6 |
| | 2 | ± 1.100 | -501.4 | -747.3 | 246.0 | ± 1.099 | -501.3 | -735.6 | 234.3 |
| | 3 | ± 0.388 | -47.1 | -436.0 | 388.9 | ± 0.388 | -47.3 | -429.8 | 382.5 |
| | 4 | ± 0.239 | -19.6 | -123.8 | 104.2 | ± 0.238 | -19.4 | -124.1 | 104.7 |
| | 5 | ± 0.219 | -25.5 | 43.9 | -69.4 | ± 0.219 | -24.9 | 56.5 | -81.4 |
| | 6 | ± 0.186 | -24.8 | -137.2 | 112.3 | ± 0.186 | -24.9 | -130.1 | 105.2 |
| Acc-Parameter-Konvergenz | | | | | | | | | |
| Acc 3 | | | | | | | | | |
| Acc 4 | | | | | | | | | |
| | 1 | ± 1.306 | -485.9 | -831.0 | 345.1 | ± 1.305 | -485.6 | -839.7 | 354.2 |
| | 2 | ± 1.097 | -501.9 | -693.3 | 191.4 | ± 1.098 | -500.9 | -700.4 | 199.5 |
| | 3 | ± 0.386 | -47.1 | -431.7 | 384.6 | ± 0.387 | -47.4 | -433.9 | 386.5 |
| | 4 | ± 0.240 | -19.5 | -128.9 | 109.4 | ± 0.237 | -19.4 | -135.5 | 116.1 |
| | 5 | ± 0.215 | -25.8 | 83.0 | -108.8 | ± 0.219 | -24.9 | 57.6 | -82.6 |
| | 6 | ± 0.184 | -26.0 | -178.2 | 152.3 | ± 0.185 | -25.4 | -135.1 | 109.7 |
| Acc 5 | | | | | | | | | |
| Acc 6 | | | | | | | | | |
| | 1 | ± 1.303 | -484.6 | -871.1 | 386.6 | ± 1.304 | -485.3 | -855.3 | 370.0 |
| | 2 | ± 1.099 | -501.3 | -735.6 | 234.3 | ± 1.099 | -501.6 | -728.3 | 226.7 |
| | 3 | ± 0.388 | -47.3 | -429.8 | 382.5 | ± 0.386 | -47.0 | -429.8 | 382.8 |
| | 4 | ± 0.238 | -19.4 | -124.1 | 104.7 | ± 0.239 | -19.5 | -123.6 | 104.1 |
| | 5 | ± 0.219 | -24.9 | 56.5 | -81.4 | ± 0.217 | -25.1 | 69.8 | -95.0 |
| | 6 | ± 0.186 | -24.9 | -130.1 | 105.2 | ± 0.185 | -25.2 | -144.5 | 119.3 |

Tabelle 8.3.: Ergebnisse zur Basissatz- und Acc-Parameter-Konvergenz für die Donor-Akzeptor-Wechselwirkung von CO auf Rutil (**19**).

| | | Basissatz-Konvergenz | | | | | | | |
|-------------|---|--------------------------|--------------|--------------|--------------|-------------|--------------|--------------|--------------|
| | | BS | | | | BS+FC | | | |
| | | ν_i | ΔE_i | ΔT_i | ΔV_i | ν_i | ΔE_i | ΔT_i | ΔV_i |
| DZ | 1 | ± 0.369 | -62.9 | -137.3 | 74.4 | ± 0.383 | -79.6 | -264.6 | 185.0 |
| | 2 | ± 0.182 | -8.8 | -337.2 | 328.5 | ± 0.186 | -8.6 | -341.4 | 332.8 |
| | 3 | ± 0.140 | -8.6 | -305.3 | 296.6 | ± 0.142 | -8.6 | -301.7 | 293.1 |
| | 4 | ± 0.070 | -3.7 | 2.5 | -6.2 | ± 0.106 | -23.3 | -169.7 | 146.4 |
| | 5 | ± 0.058 | -2.7 | 136.7 | -139.3 | ± 0.060 | -2.7 | 189.8 | -192.5 |
| | 6 | ± 0.041 | -1.8 | 38.6 | -40.4 | ± 0.059 | -2.7 | -39.1 | 36.4 |
| TZP | 1 | ± 0.367 | -62.7 | -174.8 | 112.1 | ± 0.366 | -62.3 | -176.0 | 113.7 |
| | 2 | ± 0.170 | -8.9 | -353.9 | 345.0 | ± 0.171 | -8.9 | -354.0 | 345.2 |
| | 3 | ± 0.143 | -9.8 | -368.9 | 359.2 | ± 0.143 | -9.8 | -367.5 | 357.8 |
| | 4 | ± 0.076 | -4.4 | 41.2 | -45.7 | ± 0.075 | -4.5 | 34.4 | -38.9 |
| | 5 | ± 0.049 | -1.1 | 186.2 | -187.3 | ± 0.049 | -1.1 | 186.3 | -187.4 |
| | 6 | ± 0.036 | -0.3 | 150.6 | -150.9 | ± 0.035 | -0.3 | 146.7 | -147.0 |
| TZ2P | 1 | ± 0.365 | -63.2 | -173.0 | 109.8 | ± 0.364 | -62.9 | -174.1 | 111.2 |
| | 2 | ± 0.171 | -8.9 | -354.3 | 345.4 | ± 0.172 | -8.8 | -354.0 | 345.2 |
| | 3 | ± 0.143 | -9.6 | -366.2 | 356.4 | ± 0.143 | -9.6 | -364.9 | 355.3 |
| | 4 | ± 0.073 | -4.1 | 48.2 | -52.3 | ± 0.073 | -4.1 | 43.3 | -47.4 |
| | 5 | ± 0.048 | -1.0 | 175.7 | -176.7 | ± 0.048 | -1.0 | 175.6 | -176.6 |
| | 6 | ± 0.036 | -0.3 | 144.8 | -145.1 | ± 0.036 | -0.3 | 141.8 | -142.1 |
| | | Acc-Parameter-Konvergenz | | | | | | | |
| | | Acc 3 | | | | Acc 4 | | | |
| | 1 | ± 0.364 | -63.6 | -153.6 | 90.0 | ± 0.363 | -62.4 | -173.9 | 111.5 |
| | 2 | ± 0.172 | -8.8 | -353.6 | 344.8 | ± 0.172 | -8.8 | -355.1 | 346.3 |
| | 3 | ± 0.143 | -9.5 | -363.7 | 354.2 | ± 0.143 | -9.6 | -364.7 | 355.1 |
| | 4 | ± 0.073 | -4.3 | 49.1 | -53.3 | ± 0.073 | -4.1 | 43.3 | -47.4 |
| | 5 | ± 0.050 | -1.2 | 189.2 | -190.4 | ± 0.048 | -1.0 | 177.4 | -178.4 |
| | 6 | ± 0.036 | -0.4 | 145.9 | -146.3 | ± 0.036 | -0.3 | 141.0 | -141.3 |
| | | Acc 5 | | | | Acc 6 | | | |
| | 1 | ± 0.364 | -62.9 | -174.1 | 111.2 | ± 0.364 | -62.9 | -171.4 | 108.5 |
| | 2 | ± 0.172 | -8.8 | -354.0 | 345.2 | ± 0.171 | -8.8 | -354.8 | 345.9 |
| | 3 | ± 0.143 | -9.6 | -364.9 | 355.3 | ± 0.143 | -9.6 | -364.9 | 355.3 |
| | 4 | ± 0.073 | -4.1 | 43.3 | -47.4 | ± 0.073 | -4.1 | 42.8 | -46.9 |
| | 5 | ± 0.048 | -1.0 | 175.6 | -176.6 | ± 0.048 | -1.0 | 175.3 | -176.3 |
| | 6 | ± 0.036 | -0.3 | 141.8 | -142.1 | ± 0.036 | -0.3 | 141.7 | -142.0 |

Zusammenfassend ist die Nutzung des TZ2P-BS unter Verwendung der FC-Näherung und einem Acc-Parameter von 5 ausreichend genau für die folgenden Studien und kann als Standardniveau festgehalten werden. Anzumerken bleibt, dass die Beiträge der kinetischen und potentiellen Energien der einzelnen NOCVs schlecht konvergieren und somit nicht quantitativ diskutiert werden können. Eine qualitative Nutzung dieser Terme ist aber durchaus möglich.

8.2. Adsorption an der Silizium(001)-Oberfläche

Wie bereits im Kapitel 5 angedeutet wurde, ist die Silizium(001)-Oberfläche aus Sicht eines Theoretikers, welcher sich mit Bindungsanalysen auseinandersetzt, eine ideale Spielwiese, da eine Vielzahl chemischer Bindungsmodelle für dieses System getestet werden können. Aufgrund der Reaktivität der Oberfläche sind nicht nur dative Wechselwirkungen, wobei die Oberfläche sowohl als Donor und auch als Akzeptor fungieren kann, sondern auch *shared-electron*-Bindungen möglich. In der Abbildung 8.1 sind jene Fragmentierungsschemata dargestellt, welche in den folgenden Abschnitten von Interesse sein werden.

Zur Verdeutlichung der Stärken der pEDANOCV und zum Aufzeigen der Möglichkeiten der Übertragung von chemischen Bindungsmodellkonzepten, wie zum Beispiel dem Dewar-Chatt-Duncanson-Modell^[138, 139], werden zuerst die Adsorptionsstrukturen von CO, C₂H₂ und C₂H₄ auf der (4×2)-Superzelle der Silizium(001)-Oberfläche diskutiert. Anschließend werden die kooperativen Effekte auf die dative Bindung zwischen der Silizium-Oberfläche und einem Donor- oder Akzeptor-Molekül durch Präadsorption eines weiteren Akzeptor- oder Donor-Moleküls auf der Oberfläche vorgestellt. Abschließend wird die Suche nach dem stärksten Sauerstoff-Donor bezüglich der Adsorption auf der Si(001)-Oberfläche präsentiert.

Die im folgenden vorgestellten Adsorbat-Oberflächensysteme wurden mit Hilfe einer (4×2)-Superzelle der Si(001)-Oberfläche unter Verwendung von 6 Atomlagen dargestellt, wobei die zugrunde liegende Kristallstruktur mit einer Gitterkonstanten von $a(\text{Si})=5.418 \text{ \AA}$ konstruiert wurde.^[128] Die untere der beiden Oberflächen wurde mit 16 H-Atomen abgesättigt. Während der Geometrieoptimierung der sauberen Oberfläche und der Adsorptionsstrukturen wurden die unteren beiden Atomlagen festgehalten, so dass für diesen Bereich formal die Kristallstruktur repräsentiert wurde. Die Geometrieoptimierung wurde mit dem DFT-basierten Programm VASP (Version 5.3.5) unter Verwendung des Austausch-Korrelationsfunktionals PBE durchgeführt. Dispersionseffekte wurden mit Hilfe des semiempirischen D3-Ansatzes von *Grimme et al.* unter Verwendung der Dämpfungsfunktion von Becke-Johnson genähert. Zur Konstruktion des Basissatzes wurde die PAW-Methode verwendet, wobei Funktionen bis zu einem Energiegrenzwert von 350 eV einbezogen wur-

II. Erweiterung des EDANOCV Schemas zur Analyse periodischer Systeme

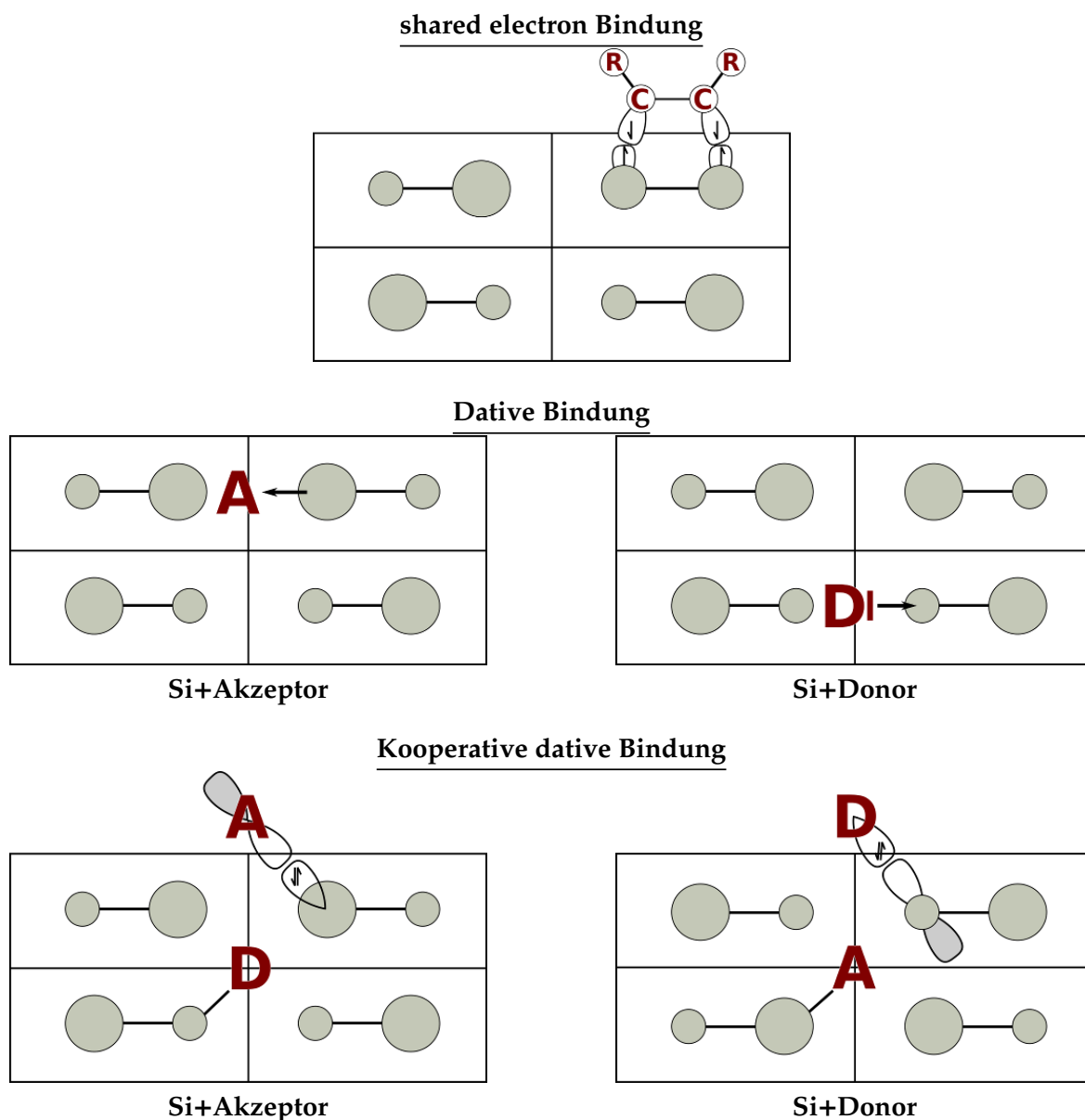


Abbildung 8.1.: Schematische Darstellung der Fragmentierung für unterschiedliche Bindungssituationen. (A - Akzeptor, D - Donor, R - ein/mehrere Rest/e)

den. Der reziproke Raum wurde mit Hilfe eines Γ -Punkt-zentrierten (4,2,1)-Grids genähert, welches entsprechend dem Monkhorst-Pack-Schema aufgebaut wurde. Die resultierenden Strukturen sind im Anhang in den Tabellen C.19 bis C.37 tabelliert.

Die Bindungsanalyse mit Hilfe der pEDANOCV beziehungsweise der pEDANOPR wurde mit der Entwicklerversion des Programms ADF-BAND (Version 2014) durchgeführt, wobei das Austausch-Korrelationsfunktional PBE unter Einbeziehung sowohl von Dispersionseffekten im Rahmen des semiempirischen D3-Ansatzes von Grimme und der

Dämpfungsfunktionen von Becke-Johnson und zum anderen von relativistischen Effekten im Rahmen der ZORA. Falls nicht anders erwähnt, entsprechen die verwendeten BS und Acc-Parameter dem Standardniveau.

8.2.1. Transfer chemischer Bindungsmodelle - CO, C₂H₄ und C₂H₂ auf Silicium(001)

Die Verbindung CO/Si(001) Im Abschnitt 5.2.3 wurden bereits die EDA- und die pEDA-Ergebnisse für die Adsorptionsstruktur von CO auf einer Si(001)-Oberfläche als Cluster- und als PBC-Ansatz vorgestellt. Da sich die Ergebnisse kaum unterschieden, lag die Aussage nahe den Cluster-Ansatz zu bevorzugen, da dieser die Möglichkeit gibt auch die EDANOCV zur Bindungsanalyse zu verwenden. An dieser Stelle ist es nun für beide Ansätze möglich den Orbitalrelaxationsterm in die Anteile der signifikanten NOCV Deformationsdichten zu zerlegen, wodurch wiederum der Vergleich der Resultate zugänglich ist.

Zur Rekapitulation sind in den Abbildungen 8.2 und 8.3 die Strukturausschnitte, gewählte Fragmentierung und ausgewählte Kristallorbitale des CO-Fragments dargestellt.

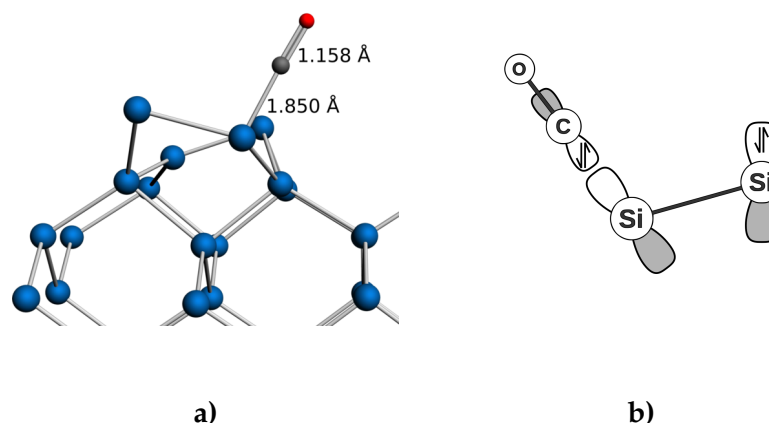


Abbildung 8.2.: a) Darstellungen des Strukturausschnittes der Verbindung 7. b) Darstellung der gewählten Fragmentierung, welche für die (p)EDANOCV verwendet wird.

Die Kristallorbitale des CO-Fragments spiegeln die assoziierten chemischen Eigenschaften, σ -Donor und π -Akzeptor, gut wider. Da das besetzte π -Orbital energetisch tief liegt, also einen kleinen Energieeigenwert hat, kann die π -Donorfähigkeit als vernachlässigbar angenommen werden.

Die Ergebnisse der EDANOCV und der pEDANOCV sind in Tabelle 8.4 zusammengefasst, wobei wiederum für den Cluster-Ansatz auch die pEDANOCV durchgeführt wurde, um eventuelle Diskrepanzen der Methoden besser analysieren zu können.

Die Ergebnisse der EDANOCV und pEDANOCV für den Cluster-Ansatz bezogen auf die Energiebeiträge unterscheiden sich maximal um 2.4 kJ mol⁻¹ und bezogen auf die NOCV-

II. Erweiterung des EDANOCV Schemas zur Analyse periodischer Systeme

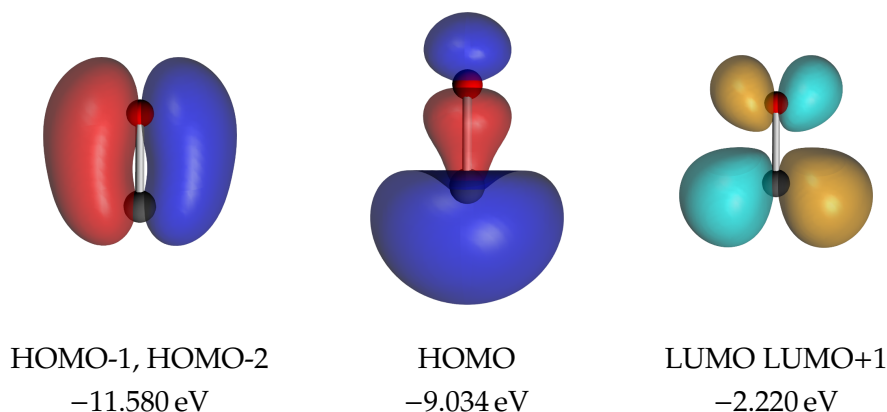


Abbildung 8.3.: Darstellung ausgewählter Kristallorbitale und deren Energieeigenwerte des CO-Fragments der Verbindung **7**. (Konturwert: ± 0.075)

Tabelle 8.4.: Ergebnisse der EDANOCV und der pEDANOCV für die Verbindung **7**.^a

| | EDANOCV | | pEDANOCV | | pEDANOCV | |
|---------------------|-------------|--------------|-------------|--------------|-------------|--------------|
| | Cluster | | Cluster | | PBC | |
| | v_i | ΔE_i | v_i | ΔE_i | v_i | ΔE_i |
| ΔE_{orb} | | -505.2 | | -507.2 | | -530.9 |
| NOCV1(σ_1) | ± 0.791 | -290.7 | ± 0.791 | -287.3 | ± 0.854 | -275.4 |
| NOCV2(π_1) | ± 0.563 | -82.0 | ± 0.574 | -83.3 | ± 0.626 | -87.5 |
| NOCV3(π_2) | ± 0.519 | -72.6 | ± 0.528 | -75.9 | ± 0.547 | -86.6 |
| NOCV4(σ_2) | ± 0.227 | -51.3 | ± 0.224 | -50.6 | ± 0.279 | -65.5 |
| NOCV5 | ± 0.059 | -2.2 | ± 0.062 | -2.5 | ± 0.082 | -4.7 |
| NOCV6 | ± 0.048 | -1.6 | ± 0.049 | -1.6 | ± 0.049 | -1.3 |
| NOCV7 | ± 0.045 | -1.6 | ± 0.045 | -1.7 | ± 0.048 | -1.5 |

^a Aufgrund von Konvergenzgründen wurde der Acc-Parameter auf 6 gesetzt.

Eigenwerte maximal um 0.011. Diese Diskrepanzen können als vernachlässigbar angenommen werden, da eine Bindungsanalyse dadurch nicht beeinflusst würde. Der Vergleich der EDANOCV(Cluster) und pEDANOCV(PBC) zeigt Diskrepanzen, welche nicht mehr vernachlässigt werden können. Dabei unterscheidet sich schon der Energiebeitrag der Orbitalrelaxation um 25.7 kJ mol^{-1} und die nachfolgenden NOCV-Beiträge um bis zu 15.5 kJ mol^{-1} . Bemerkenswert sind vor allem die Änderungen für die NOCVs 3 und 4, wobei die beiden π -artigen Beiträge durch den PBC-Ansatz (nahezu) energetisch-entartet beschrieben werden und für den Cluster-Ansatz ein Unterschied von 9.4 kJ mol^{-1} zwischen diesen Beiträgen vorliegt. Auch erwähnenswert ist, dass alle NOCV Eigenwerte der pEDANOCV größer sind als für die EDANOCV. Die energetischen Unterschiede zeigen sich kaum in den NOCV Deformationsdichten, weshalb lediglich jene der pEDANOCV in Abbildung 8.4 dargestellt werden. Es sei jedoch darauf hingewiesen, dass die NOCV Deformationsdichten der PBC-

Rechnung unter Umständen deutlich delokalisiert bezüglich der Oberfläche beschrieben sind und dass auch über die „Grenzen“ des $\text{Si}_{15}\text{H}_{16}$ -Clusters hinaus. Um mit Hilfe des Cluster-Ansatzes bessere Ergebnisse zu erhalten, wäre also ein Ansatz notwendig, welcher sowohl mehr Atomlagen als auch benachbarte Si-Si-Dimere beschreibt.

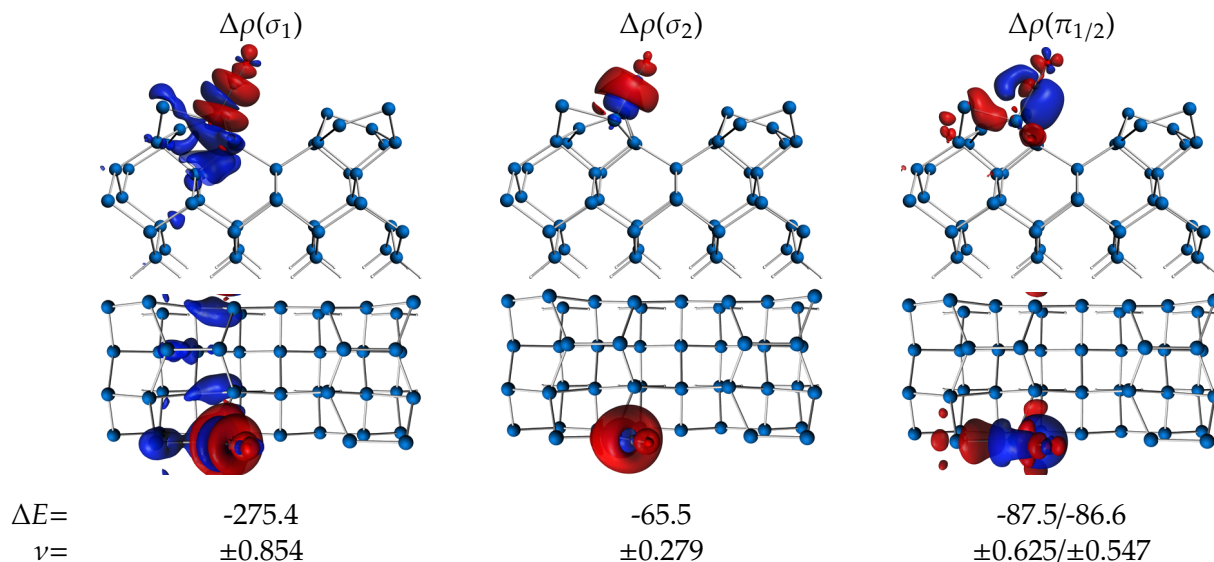


Abbildung 8.4.: Darstellung ausgewählter NOCV Deformationsdichten der Verbindung 7. (Kon-turwert: ± 0.001)

Die σ -artigen NOCV Deformationsdichten zeigen die Donierung von Elektronendichte des CO-Fragments in Richtung des Si_{down} -Atoms der Oberfläche. Dabei stellt der σ_2 -Beitrag eine Kompression der Elektronendichte in die Bindungsregion dar, welche nicht durch den σ_1 -Beitrag verkörpert werden konnte. Die beiden Terme sollten also nicht getrennt voneinander diskutiert, sondern viel mehr als Einheit betrachtet werden. Der π -artige Beitrag zeigt die Verschiebung von Elektronendichte der Oberfläche zum CO-Fragment und entspricht einer π -Rückdonierung von Si-Si-Bindungen, welche durch Linearkombination miteinander π -artigen Charakter haben, zu einem π^* -Orbital des COs.

Dieses Bindungsverhalten kann mit dem Dewar-Chatt-Duncanson-Modell^[138, 139] verglichen werden, welches für Nebengruppenmetall-Komplexe mit CO-Liganden in Abbildung 8.5 dargestellt ist.

Das Donierungs- und Rückdonierungsverhalten von Verbindung 7 resultiert dabei nicht aus der Wechselwirkung des CO-Fragments mit d-artigen Orbitalen des Metallfragments, sondern aus der Wechselwirkung eines leeren, p-artigen Orbitals zentriert auf dem an der Adsorption beteiligten Si_{down} und aus der Wechselwirkung von verschiedenen, linearkombinierten Si-Si-Bindungen, welche in die π^* -Orbitale des CO-Fragments donieren können. Hierbei kann davon ausgegangen werden, dass d-Orbitale eine bessere Donorfähigkeit besitzen als die linearkombinierten Bindungen der Si-Oberfläche, welche im Ge-

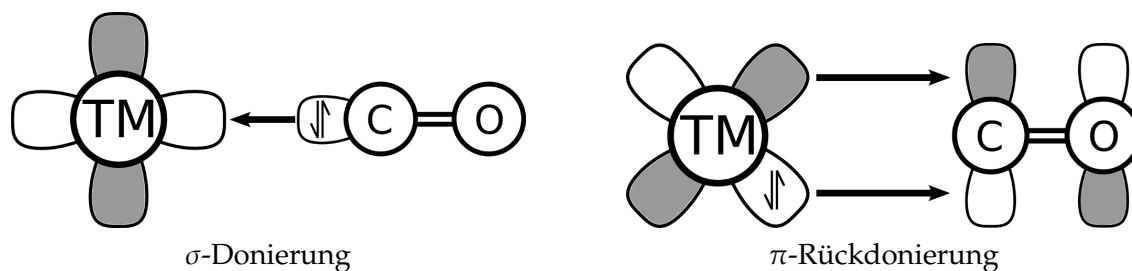


Abbildung 8.5.: Schematische Darstellung des Dewar-Chatt-Duncanson-Modells zwischen einem Nebengruppenmetall (TM) und einem Kohlenmonoxid (CO).

gensatz zu den d-Orbitalen tendenziell vom Bindungsbereich weg zeigen. Die Besetzung eines antibindenden Zustandes bringt eine Destabilisierung der Bindungswechselwirkungen mit sich für jene Atomzentren, welche an der Erzeugung des anti-bindenden Orbitals beteiligt sind. Somit vermindert sich die C-O-Bindungsstärke durch die Adsorption an der Si-Oberfläche, was wiederum mit Hilfe von Schwingungsfrequenzen im IR-Bereich experimentell und theoretisch untersucht werden kann. Diese Frequenzen wurden mit Hilfe quantenchemischer Methoden ermittelt und ergaben für ungebundenes, relaxiertes $\nu_{\text{C-O}}=\text{CO}$ 2115.8 cm^{-1} , ungebundenes, deformiertes $\nu_{\text{C-O}}=\text{CO}$ 2005.9 cm^{-1} und adsorbiertes $\nu_{\text{C-O}}=\text{CO}$ 1995.3 cm^{-1} .ⁱⁱ Durch die Deformation des COs und die π -Rückdonierung von der Oberfläche in die π^* -Fragmentorbitale schwächt sich die C-O-Streckschwingung um $\Delta\nu_{\text{C-O}}=119\text{ cm}^{-1}$.ⁱⁱⁱ In Anlehnung an Arbeiten von Szilagyi *et al.*^[140] und Frenking *et al.*^[141] wäre an dieser Stelle eine Testreihe interessant, wobei für unterschiedliche Oberflächen bei gleichbleibenden Bindungsmodus die σ -Donierungs- und π -Rückdonierungsfähigkeit in Relation zur C-O-Streckschwingungsschwächung gesetzt werden. Dadurch kann ein eingehenderes Verständnis für das Bindungsverhalten von Oberflächen zu Donor-Adsorbaten erreicht werden.

Die Beschränkung der pEDANOCV-Methode auf die Beschreibung des reziproken Raums ausschließlich mit dem Γ -Punkt engt die Methode stark ein und schließt Verbindungen mit metallischen Eigenschaften automatisch aus. Aber auch Halbleiter können unter Umständen nicht hinreichend genau mit dem Γ -Punkt beschrieben werden. Der einzige Ausweg, aus Sicht der pEDANOCV, ist die Erzeugung von größeren Zellen, basierend auf relaxierten, kleineren Strukturen, um der Näherung unendlich ausgedehnter Systeme näher zu kommen. Um den Einfluss und die neuen Probleme dieses Ansatzes zu verdeutlichen, wurde die Verbindung 7 auch mit einer (8×4) -Superzelle berechnet, welche sich durch Verdoppelung der (4×2) -Zelle entlang der periodischen Achsen konstruieren lässt. Für dieses

ⁱⁱErmittlung der Frequenzen im Rahmen der harmonischen Näherung mit VASP Programm Version 5.2.12 unter Verwendung der PAW-Methode (bis 350 eV) und dem Austausch-Korrelationsfunktional PBE inklusive der empirischen Dispersionsnäherung DFT-D3(BJ).

ⁱⁱⁱExperimenteller Vergleichswert $\nu_{\text{C-O},\text{exp}}=2169\text{ cm}^{-1}$ aus Referenz [129].

System wurde ebenfalls die pEDANOCV durchgeführt, wobei alle Terme mit dem Faktor $\frac{1}{4}$ multipliziert wurden um die Vergleichbarkeit zu den Ergebnissen der (4×2)-Zelle zu gewährleisten. Die so erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle 8.5 zusammengefasst.

Tabelle 8.5.: Ergebnisse der pEDANOCV für die Verbindung **7** als (4×2)- und (8×4)-Superzelle.^a

| | 4×2-Zelle ^b | | 8×4-Zelle ^b | | 4×2-Zelle ^c | |
|-----------------------|------------------------|---------|------------------------|---------|------------------------|---------|
| ΔE_{int} | -118.7 | | -115.5 | | -115.2 | |
| ΔE_{disp} | -10.6 | | -10.6 | | -10.6 | |
| ΔE_{Pauli} | 856.3 | | 840.7 | | 842.5 | |
| ΔE_{elstat}^d | -438.2 | (45.4%) | -429.4 | (45.4%) | -429.8 | (45.4%) |
| ΔE_{orb}^d | -526.2 | (54.6%) | -516.2 | (54.6%) | -517.3 | (54.6%) |
| NOCV1 ^e | -274.3 | (52.1%) | -283.7 | (55.0%) | | |
| NOCV2 ^e | -86.4 | (16.4%) | -84.2 | (16.3%) | | |
| NOCV3 ^e | -85.8 | (16.3%) | -77.0 | (14.9%) | | |
| NOCV4 ^e | -64.2 | (12.2%) | -57.3 | (11.1%) | | |
| NOCV5 ^e | -4.5 | (0.9%) | -3.6 | (0.7%) | | |
| NOCV6 ^e | -1.4 | (0.3%) | -1.3 | (0.3%) | | |
| NOCV7 ^e | -1.4 | (0.3%) | -1.6 | (0.3%) | | |
| rest | -8.4 | (1.6%) | -7.4 | (1.4%) | | |

^a Methode: TZP-Basissatz, Acc-Parameter 4, PBE-D3(BJ), ZORA (ADF-BAND Version 2014).
^b Reziproker Raum nur durch den Γ -Punkt beschrieben.
^c Methode: TZP-Basissatz, Acc-Parameter 4, PBE-D3(BJ), ZORA, KSPACE-Parameter 2 (ADF-BAND Version 2014).
^d In Klammern ist der relative Anteil an der attraktiven Wechselwirkung ($\Delta E_{elstat} + \Delta E_{orb}$) gegeben.
^e In Klammern ist der relative Anteil an der Orbitalrelaxation gegeben.

Wie schon im Abschnitt 5.2.3 gezeigt werden konnte, ist die Einbeziehung von weiteren Punkte im reziproken Raum für Verbindung **7** wünschenswert, da die konvergierten Ergebnisse der pEDA circa 5 kJ mol⁻¹ bis 15 kJ mol⁻¹ von den Ergebnissen der Berechnung ausschließlich des Γ -Punktes abwichen. Durch die Verdoppelung der (4×2)-Zelle entlang der periodischen Achsen ist zu erwarten, dass die Resultate mit den Ergebnissen der (4×2)-Zelle unter Einbeziehung von jeweils zwei **k**-Punkten entlang der reziproken Achsen vergleichbar sind. Dieser Zusammenhang konnte bestätigt werden. Dabei unterscheiden sich die pEDA-Terme entsprechend der beiden Ansätze um weniger als 2 kJ mol⁻¹.

An dieser Stelle sei darauf hingewiesen, dass die Anzahl der resultierenden NOCV Deformationsdichten durch Vervielfachung der Einheitszelle ebenfalls vervielfacht werden. Weiterhin mischen die NOCV Deformationsdichten aufgrund der energetischen Nähe der

zugrundeliegenden orthogonalisierten Fragmentorbitale miteinander, weshalb an Stelle von vier einzelnen Donor-Akzeptor-Wechselwirkungen vier vermischte Wechselwirkungen diskutiert werden müssen. Nun kann eine neue Fragmentierung gewählt werden, wobei die Molekül-Monolage nicht komplett als ein Fragment dient, sondern nur ein einzelnes Adsorbat als Fragment gewählt wird. Dadurch wird nicht allein die Bindungswechselwirkung des Adsorbats zur Oberfläche berechnet, sondern auch die Wechselwirkung des Adsorbats zu den benachbarten Adsorbaten. Dies würde für große Bedeckungsgrade einen deutlichen Unterschied ausmachen und für geringe Bedeckungsgrade scheinbar unbemerkt bleiben. Am wichtigsten ist jedoch, dass durch die Vergrößerung der Superzelle die Ergebnisse der pEDANOCV bezüglich der Konvergenz der Beschreibung des reziproken Raums indirekt verbessert werden können.

Die Verbindungen $\text{C}_2\text{H}_4/\text{Si}(001)$ und $\text{C}_2\text{H}_2/\text{Si}(001)$ Im Abschnitt 5.2.3 wurde auch die Wechselwirkung eines Ethin-Fragments mit der Si(001)-Oberfläche vorgestellt, wobei festgestellt werden konnte, dass die pEDA im Allgemeinen durch die Verwendung von Spin-unbeschränkten Fragmentwellenfunktionen für die *shared-electron*-Bindungen im Vorteil ist. Nun kann auch für die Rechnungen mit PBC die Zerlegung des Orbitalrelaxationsterms entsprechend der NOCV Deformationsdichten durchgeführt werden. Dabei wird allerdings nicht nur die Wechselwirkung des Ethins mit der Oberfläche dokumentiert, sondern auch die des Ethens. Da beide Moleküle unter Ausbildung von zwei *shared-electron*-Si-C-Bindungen an die Oberfläche binden, können die Resultate der pEDANOCV miteinander verglichen werden. Die Strukturausschnitte für beide Verbindungen sind in Abbildung 8.6 dargestellt.

Durch die Adsorption des Ethens beziehungsweise des Ethins auf der Oberfläche wird formal eine π -Bindung gebrochen, wodurch aus den sp^2 -hybridisierten C-Atomen des Ethens sp^3 -hybridisierte Atome entstehen und analog für Ethin aus sp - nun sp^2 -hybridisierte C-Atome werden. Diese unterschiedlichen Hybridisierungen der C-Atome sind in den Bindungslängen $d(\text{C-C})$ und $d(\text{C-Si})$ wiederzuerkennen, wobei jene Bindungslänge kürzer sind, für welche die hybridisierten Orbitale höheren s-Charakter haben. Die $d(\text{C-C})$ -Bindungslängen aus Abbildung 8.6 sind auch im Einklang mit den tabellierten Werten der C-C-Bindungslängen in Ethan ($d(\text{C-C})=1.535 \text{ \AA}$) und Ethen ($d(\text{C-C})=1.339 \text{ \AA}$).^[129]

Entsprechend den schematisch dargestellten Fragmentierungen in Abbildung 8.6 werden zwei Fragmente mit jeweils zwei ungepaarten Elektronen generiert, welche den gleichen Spin haben. Die Fragmente werden also in einem Triplett-Zustand angenommen. Die dazugehörigen Fragment-Kristallorbitale der Adsorbate sind in Abbildung 8.7 angegeben.

Die beiden einfach besetzten Kristallorbitale des Ethen- und Ethin-Fragments sind bezüglich der Form vergleichbar, allerdings sind die Energieeigenwerte unterschiedlich, wobei diese für das Ethin-Fragment im Mittel kleiner sind. Dies ist auf die unterschiedlichen

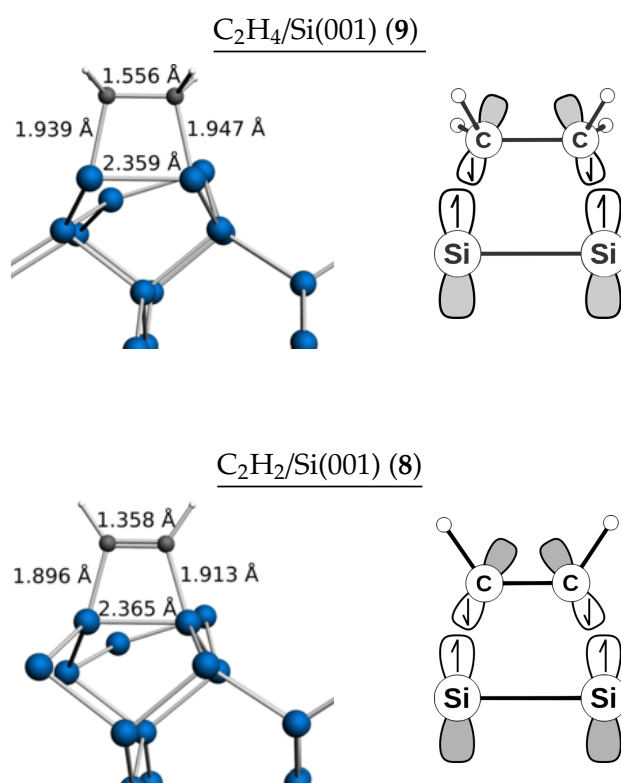


Abbildung 8.6.: Darstellungen der Strukturausschnitte (Links) und der gewählten Fragmentierungen (Rechts) der Verbindungen **9** und **8**.

Strukturen und auf den höheren s-Charakter der Kristallorbitale zurück zu führen. Das Ethin-Fragment hat weiterhin mit dem HOMO-2 die Möglichkeit als π -Donor zu agieren. Sowohl das Ethen- als auch das Ethin-Fragment können mit Hilfe des HOMO-3 auch als σ -Donor fungieren, aber diese sind energetisch tief liegend und sind deshalb vermutlich vernachlässigbar.

Basierend auf den Fragmentierungsschemata aus Abbildung 8.6-Rechts wurde die pEDANOCV für beide Verbindungen **9** und **8** durchgeführt, welche in Tabelle 8.6 zusammengefasst sind.^{iv}

Die Ergebnisse der pEDANOCV zeigen, dass bei vergleichbaren Präparationsenergien die Beiträge der Wechselwirkungs- und der Bindungsenergie von Ethin auf der $Si(001)$ -Oberfläche im Vergleich zum Ethen größer sind. Die stärkere Bindung des Ethins ist dabei nicht auf eine stärkere pseudo-klassische, elektrostatische Wechselwirkung zurück zu führen, sondern auf eine starke kovalente Wechselwirkung. Diese wird nicht durch die

^{iv}Für Verbindung **8** wurde auch der Cluster-Ansatz verfolgt um Vergleiche zwischen EDANOCV und pEDANOCV durchzuführen. Da jedoch keine neuen Aussagen daraus resultierten, wurden lediglich die Ergebnisse dem Anhang (Tabelle C.13) angefügt.

II. Erweiterung des EDANOCV Schemas zur Analyse periodischer Systeme

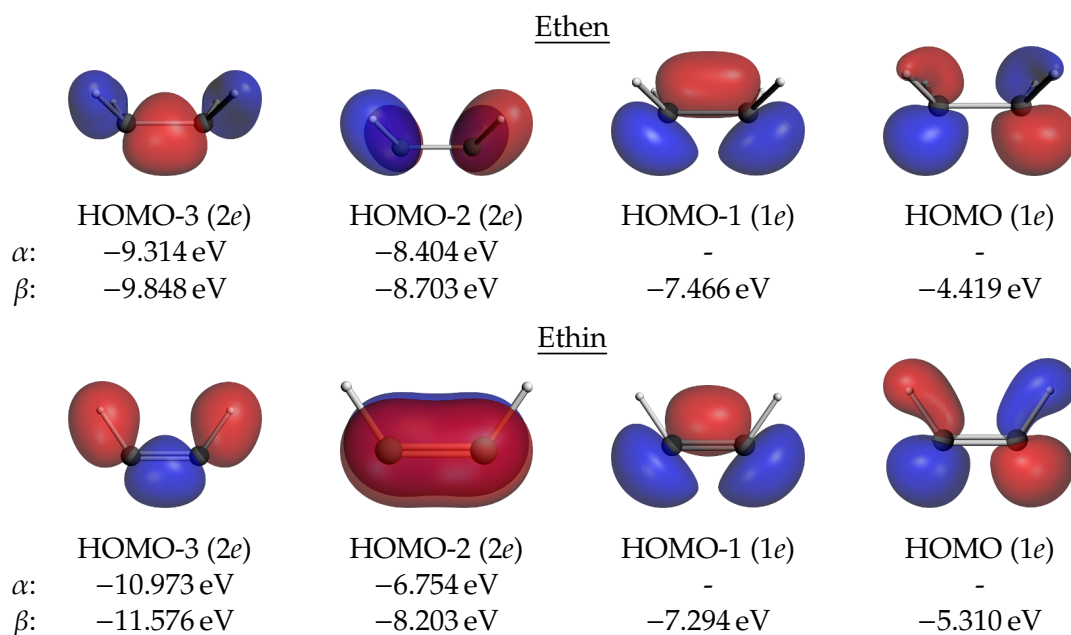


Abbildung 8.7.: Darstellung ausgewählter Kristallorbitale und Energieeigenwerte des Ethen- und des Ethin-Fragments der Verbindungen **9** und **8**. (Konturwert: ± 0.075)

ebenfalls stärkere Pauli-Repulsion ausgeglichen. Der Orbitalrelaxationsterm, welcher zwei C-Si-Bindungen beschreibt, repräsentiert für beide Bindungen einen dominanten σ - und einen weniger ausgeprägten π -Bindungsanteil. Dabei ist der relative Beitrag der π -artigen Wechselwirkungen für die Ethin-Adsorption mit 8.3% deutlich größer als für die Ethen-Adsorption mit 3.3%. In den Abbildungen 8.8 bis 8.10 sind ausgewählte NOCV Beiträge bezüglich σ - und π -artigen Wechselwirkungen dargestellt.

Für die dominanten Beiträge zu den beiden σ -artigen C-Si-Bindungen in Abbildung 8.8 ist ersichtlich, dass die energetischen Beiträge und die beteiligte Elektronendichte im Fall der Ethin-Adsorption größer sind. Dies kann mit dem höheren s-Charakter der Ethin-Fragmentorbitale und die daraus resultierende stärkere Stabilisierung der Elektronendichte des Orbitals erklärt werden, welche an der Ausbildung dieses Bindungsbeitrags beteiligt sind. Die schwächeren σ -artigen NOCV Deformationsdichten zeigen eine Donierung aus dem HOMO-3 der beiden Fragmente in die Richtung der Si-Oberfläche. Die Annahme, dass diese Beiträge vernachlässigbar sind, im Vergleich zu der Ausbildung der *shared-electron*-Bindung, hat sich bestätigt, da die relativen Beiträge kaum mehr als 2% der Orbitalrelaxation ausmachen.

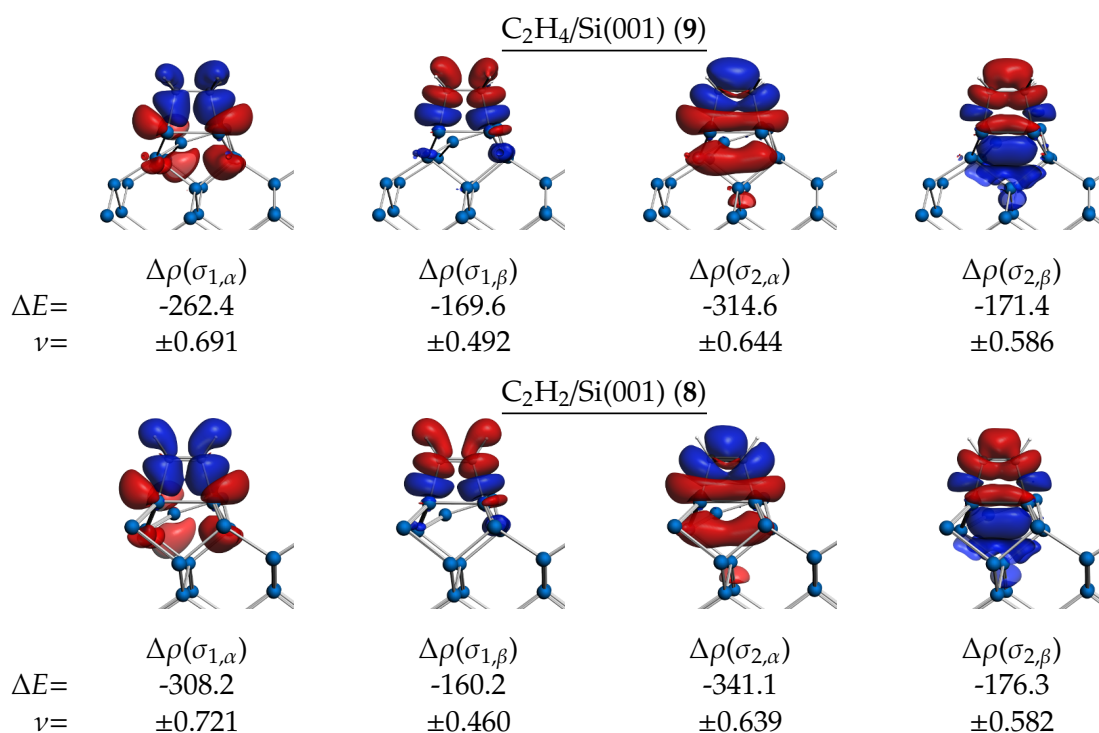
Die Unterschiede in der π -artigen Wechselwirkung zwischen dem Ethen- und dem Ethin-Fragment lassen sich auf das Fehlen der zweiten Doppelbindung im Ethen-Fragment zurück führen. Somit hat dieses Fragment die Möglichkeit Elektronendichte der Oberfläche in linearkombinierte C-H-Bindungen (Vgl. HOMO-2 des Ethen aus Abb. 8.7) aufzunehmen.

Tabelle 8.6.: Ergebnisse der pEDANOCV für die Verbindungen **9** und **8**.

| | 9 | 8 |
|-----------------------|-----------------|-----------------|
| ΔE_{int} | -605.6 | -660.1 |
| ΔE_{disp} | -15.2 | -12.0 |
| ΔE_{Pauli} | 1273.5 | 1320.8 |
| ΔE_{elstat}^a | -814.4 (43.7%) | -817.2 (41.5%) |
| ΔE_{orb}^a | -1049.4 (56.3%) | -1151.6 (58.5%) |
| ΔE_{σ}^b | -943.6 (89.9%) | -1003.1 (87.1%) |
| ΔE_{π}^b | -34.6 (3.3%) | -95.7 (8.3%) |
| ΔE_{resid}^b | -71.2 (6.8%) | -52.8 (4.6%) |
| ΔE_{prep} | 399.6 | 390.2 |
| ΔE_{bond} | -205.9 | -269.9 |

^a In Klammern ist der relative Anteil an der attraktiven Wechselwirkung ($\Delta E_{elstat} + \Delta E_{orb}$) gegeben.

^b In Klammern ist der relative Anteil an der Orbitalrelaxation gegeben.

**Abbildung 8.8.:** Darstellung ausgewählter σ -artiger NOCV Deformationsdichten der Verbindungen **9** und **8**. (Konturwert: ± 0.001)

Dabei sei angemerkt, dass es eine ++ und eine +- Kombination dieses Orbitals gibt, weshalb formal eine π - und eine δ -artige Wechselwirkung aufgebaut wird. Dies kann jedoch anhand der NOCV Deformationsdichten nicht unterschieden werden.

II. Erweiterung des EDANOCV Schemas zur Analyse periodischer Systeme

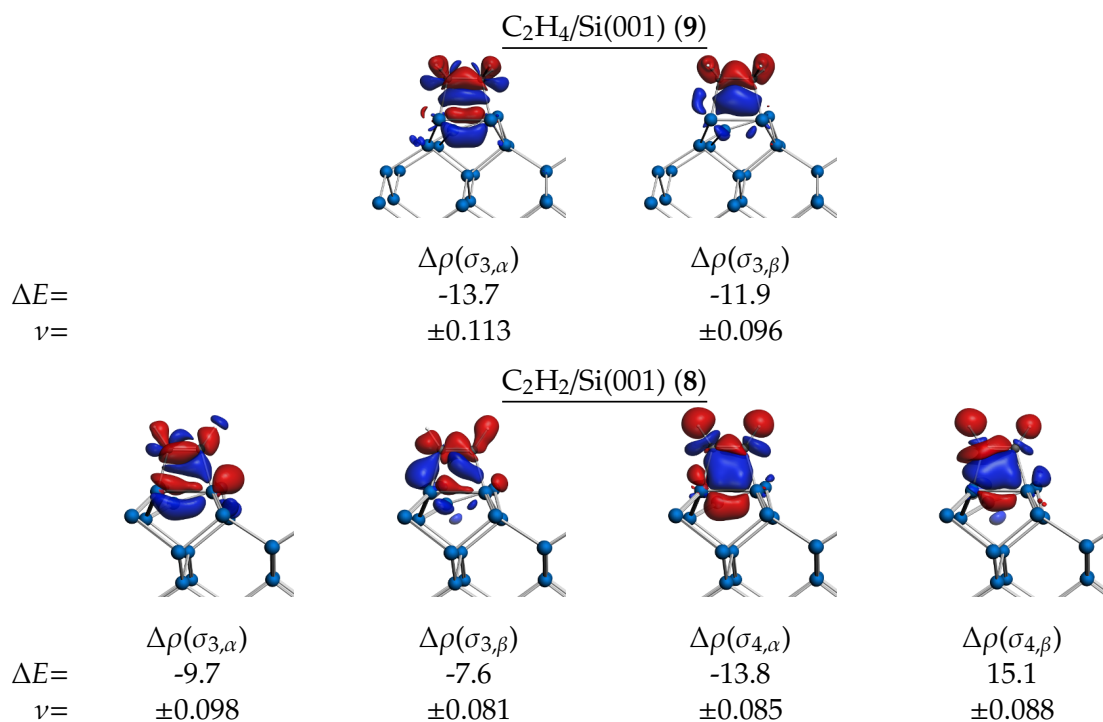


Abbildung 8.9.: Darstellung weiterer ausgewählter σ -artiger NOCV Deformationsdichten der Verbindungen **9** und **8**. (Konturwert: ± 0.00025)

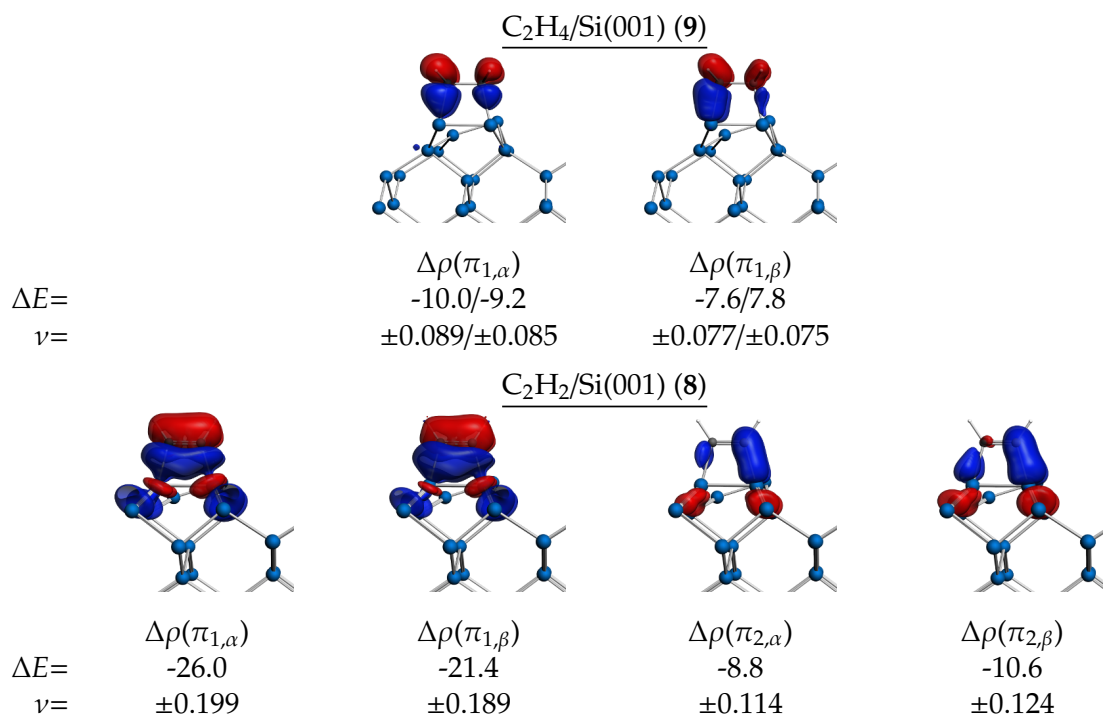


Abbildung 8.10.: Darstellung ausgewählter π -artiger NOCV Deformationsdichten der Verbindungen **9** und **8**. (Konturwert: ± 0.00025)

Das Ethin-Fragment hat die Möglichkeit aus der noch existierenden C-C- π -Bindung (Vgl. HOMO-2 des Ethin aus Abb. 8.7) in ein π -artiges Akzeptororbital der Si-Oberfläche zu donieren. Zusätzlich kann das Ethin-Fragment aus linearkombinierten Si-Si-Bindungen Elektronendichte im unbesetzten π^* -Orbital aufnehmen. Letztere Wechselwirkung kann als Hyperkonjugation interpretiert werden.

8.2.2. Oberflächen-unterstützte Donor-Akzeptor-Wechselwirkung

Goedecke *et al.* konnten zeigen, dass für die Donor-Akzeptor-Komplexe, $[D \rightarrow A]$, verschiedener Donor D ($D=N_2$, Xe, CO) und dem Akzeptor $A=BF_3$ eine schwache Wechselwirkung vorhanden ist, welche durch die Einführung eines *Spacers* S ($S=C_6F_4$), entsprechend $[D \rightarrow S \rightarrow A]$ (Abb. 8.11), eine signifikante Verstärkung erfährt.^[142]

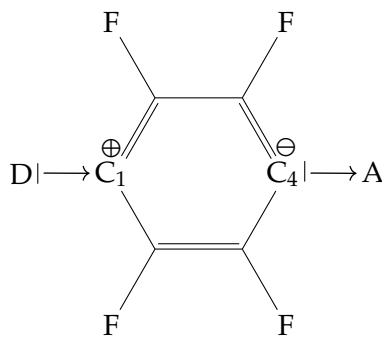


Abbildung 8.11.: Schematische Darstellung einer Spacer separierten Donor-Akzeptor-Wechselwirkung.

Diese Klasse von Komplexen wurde als Spacer separierte Donor-Akzeptor-Komplexe bezeichnet.^v Eine zentrale Eigenschaft des Spacers ist dabei, einen elektronischen Zustand beschreiben zu können, welcher sowohl als Donor als auch als Akzeptor interpretiert werden kann. Hier bietet der aromatische Ring C_6F_4 , welcher an Position 1 und 4 ein ungepaartes Valenzelektron trägt, die Möglichkeit an einer der nicht-substituierten Positionen ein einsames Elektronenpaar und an der anderen Position ein leeres Akzeptor-Orbital zu beschreiben. Dadurch kann der Spacer sowohl nukleophil als auch elektrophil reagieren. Die Bindungsverstärkung wurde entsprechend dem energetisch tiefer-liegenden LUMO und dem höher-liegendem HOMO begründet. Abgesehen von diesem Benzol-artigen Spacer wurde auch ein deformiertes CO_2 mit Hilfe von quantenchemischen Modellen betrachtet, welches vergleichbare Bindungssituationen zu lässt.^[144] An dieser Stelle soll an die Eigenschaften der Si(001)-Oberfläche und insbesondere der Si-Si-Dimere erinnert werden, welche ebenfalls

^vIn Kreisen von experimentellen Chemiker wird dieser stabilisierende Effekt auch als *push-pull*-Stabilisierung bezeichnet.^[143]

II. Erweiterung des EDANOCV Schemas zur Analyse periodischer Systeme

nukleophil und elektrophil reagieren können, wodurch das Bindungsbild der Spacer separierten Donor-Akzeptor-Komplexe zum Regime der ausgedehnten Systeme transferiert werden kann. Dabei sei auf die Arbeiten von *Cao* und *Hamers* verwiesen, welche sich mit den Adsorptionsstrukturen von Bortrifluorid BF_3 und Trimethylamin NMe_3 an der $\text{Si}(001)$ -Oberfläche beschäftigt haben.^[145] Es wurde gezeigt, dass BF_3 dissoziativ an einem Si-Si-Dimer gebunden wird. In Anwesenheit von präadsorbierten NMe_3 entsteht jedoch eine stabile Donor-Akzeptor-Wechselwirkung zwischen dem Si_{up} des Dimers und dem Bortrifluorid. Diese Änderung der Reaktivität der Oberfläche wurde auf die Anwesenheit des Donors und dadurch die Verstärkung der Donor-Fähigkeit der Si-Si-Dimere zurück geführt.

Basierend auf diesem experimentellen System wurde ein Modellverbindung abgeleitet, welche anstelle des Bortrifluorids ein BH_3 - und an Stelle des Trimethylamins ein NH_3 -Molekül betrachtet. Für diese Verbindungen wird nun der Einfluss der Anwesenheit eines präadsorbierten Donors auf die Silizium-Donor-Wechselwirkung diskutiert. Dazu werden zuerst die optimierten Adsorptionsstrukturen der einzelnen Moleküle an der (4×2) -Superzelle der $\text{Si}(001)$ -Oberfläche vorgestellt. (Abb. 8.12)

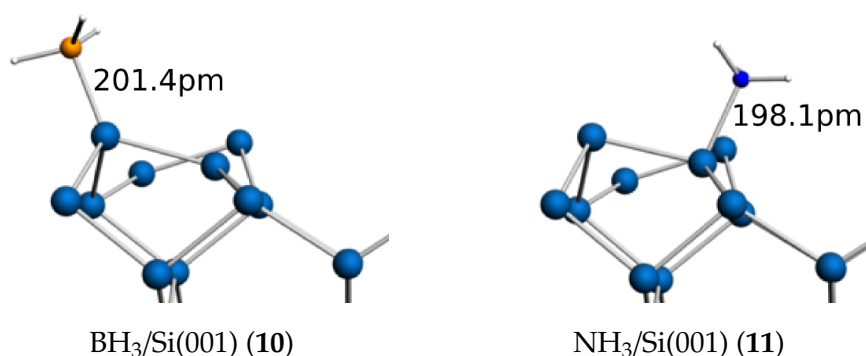


Abbildung 8.12.: Darstellung eines Ausschnitts der Adsorptionsstrukturen der Verbindungen **10** und **11**.

Eine Möglichkeit Aussagen über den Einfluss des Adsorbatmoleküls auf die elektronischen Eigenschaften der Oberfläche treffen zu können, ist die Berechnung der Partialladungen beider Verbindungen, in diesem Fall entsprechend der Methode von Hirshfeld. Hierbei wurden die Ladungen der Atome des Adsorbats und der Oberfläche aufsummiert, wodurch eine Information über den Ladungstransfer erhalten wird. Für Verbindung **10** findet dabei ein Ladungstransfer von 0.38 „Elektronen“ hin zum BH_3 -Fragment statt und für Verbindung **11** liegt ein Ladungstransfer von 0.33 „Elektronen“ zur Oberfläche statt. Dies allein untermauert bereits die Aussage von *Cao* und *Hammers*, dass durch Präadsorption eines Donors auf der Oberfläche, diese einen stärkeren nukleophilen Charakter ausbildet. Um einen detaillierteren Überblick über die Bindungssituation zwischen Oberfläche und Adsorbat beider Systeme zu erhalten, wurde auch die pEDANOCV durchgeführt. Dabei wurden die neutralen Adsorbate und die Oberfläche mit abgeschlossener Elektronenschale als Fragmente

deklariert. Die dazugehörigen Fragment-Kristallorbitale sind in Abbildung 8.13 dargestellt.

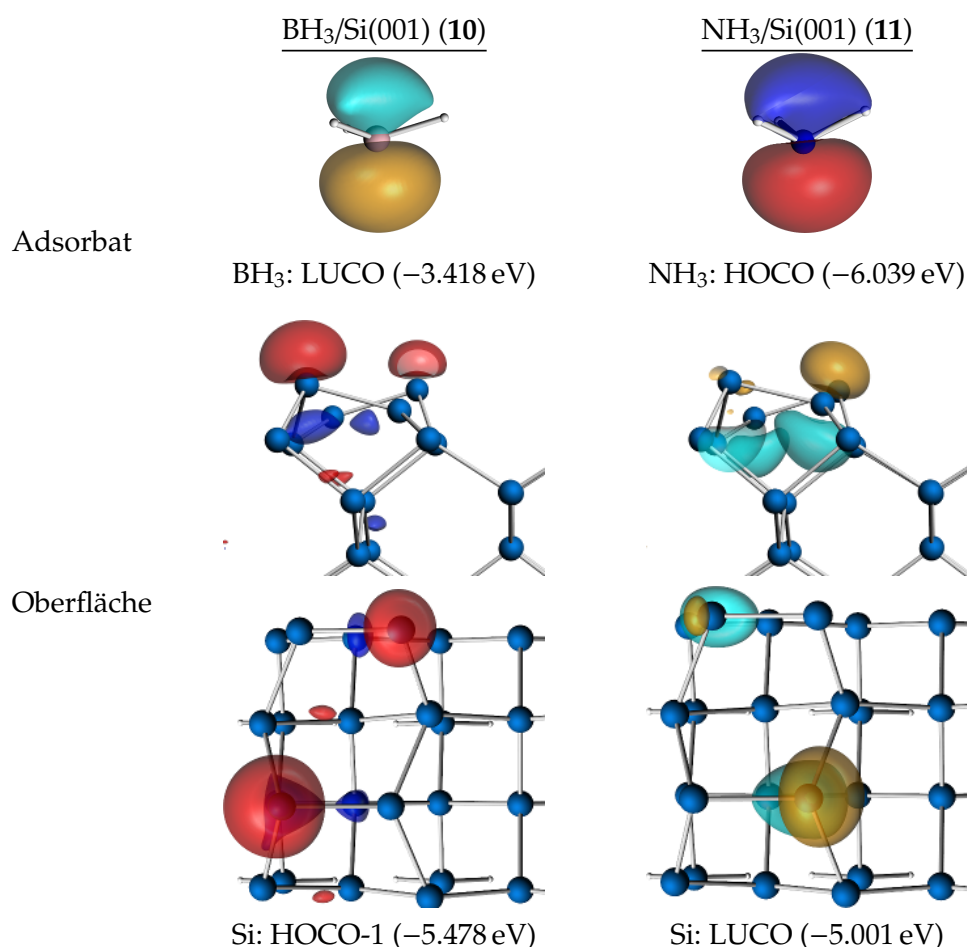


Abbildung 8.13.: Darstellung ausgewählter Fragment-Kristallorbitale und deren Energieeigenwerte der Verbindungen **10** und **11**. (Konturwert: ± 0.05)

Die ausgewählten Kristallorbitale der Adsorbate zeigen eine ähnlich Form, wobei im Fall des BH₃ ein unbesetztes und im Fall des NH₃ ein besetztes Orbital vorliegt. Auch die Kristallorbitale der Si-Oberfläche sind vergleichbar, unterscheiden sich allerdings nicht nur im Besetzungszustand sondern auch in der räumlichen Position. Wie bereits erwähnt, trägt ein Si_{up}-Atom ein einsames Elektronenpaar, was wiederum erklärt, warum das HOCO-1 an diesem Atom lokalisiert ist. Und dem Si_{down}-Atom fehlt formal ein Elektron, weshalb das LUCO in dessen Nähe lokalisiert ist. Erwähnenswert sei auch die Delokalisierung sowohl des HOCO-1 als auch des LUCO über die vier Si_{up}- beziehungsweise Si_{down}-Atome der Si-Oberfläche, wodurch die Grenzorbitalanalyse um ein Vielfaches komplizierter wird und unter Umständen gar keine Diskussion mehr zulässt. Ausgehend von den vorgestellten Fragmentierungen wurde mit Hilfe der pEDANOCV eine Bindungsanalyse durchgeführt, wobei die Ergebnisse in Tabelle 8.7 und in Abbildung 8.14 zusammengefasst sind.

Obwohl für beide Systeme die Wechselwirkung eines Donors und eines Akzeptors

Tabelle 8.7.: Ergebnisse der pEDANOCV Bindungsanalyse der Verbindungen **10** und **11**.

| | 10 | 11 |
|------------------------------|----------------|----------------|
| ΔE_{int} | -169.7 | -151.3 |
| ΔE_{disp} | -11.2 | -13.4 |
| ΔE_{Pauli} | 400.4 | 629.2 |
| ΔE_{elstat}^a | -162.0 (29.0%) | -413.1 (53.8%) |
| ΔE_{orb}^a | -396.8 (71.0%) | -354.1 (46.2%) |
| ΔE_{σ}^b | -342.7 (86.4%) | -297.1 (83.9%) |
| $\Delta E_{Hyperkonj.}^b$ | -29.6 (7.5%) | -37.0 (10.4%) |
| $\Delta E_{NOCV}^{b, resid}$ | -24.5 (6.1%) | -20.0 (5.7%) |
| ΔE_{prep} | 36.8 | 10.1 |
| ΔE_{bond} | -132.9 | -141.2 |

^a In Klammern ist der relative Anteil an der attraktiven Wechselwirkung ($\Delta E_{elstat} + \Delta E_{orb}$) gegeben.

^b In Klammern ist der relative Anteil an der Orbitalrelaxation gegeben.

vorliegt, zeigt die Analyse der Si-B- und der Si-N-Bindung mit Hilfe der pEDANOCV signifikante Unterschiede. Besonders auffällig sind die unterschiedlichen Bindungscharaktere, wobei die Si-B-Bindung im System **10** durch den Orbitalrelaxationsterm dominiert wird und die Si-N-Bindung im System **11** ein ausgeglicheneres Verhältnis zwischen ionischer und kovalenter Wechselwirkung vorweist. Dabei unterscheiden sich vor allem die Beiträge der pseudo-klassischen, elektrostatischen Wechselwirkung: für **10** $-162.0 \text{ kJ mol}^{-1}$ und für **11** $-413.1 \text{ kJ mol}^{-1}$. Ein Ansatz zur Erklärung liefern die Elektronegativitätsunterschiede, wobei formal für die Si-B-Bindung eine Differenz von 0.1 und für die Si-N-Bindung eine Differenz von 1.1 vorliegt.^{vi} Somit ist der erhöhte ionische Charakter im letzteren Fall nachvollziehbar. Die Summe der attraktiven Wechselwirkungen, $\Delta E_{elstat} + \Delta E_{orb}$, ist für die Verbindung **11** ($-767.2 \text{ kJ mol}^{-1}$) deutlich größer als für Verbindung **10** ($-558.8 \text{ kJ mol}^{-1}$). Dieser Unterschied wird allerdings durch den Pauli-Repulsionsterm überkompensiert, wodurch der Betrag der Wechselwirkungsenergie für **10** um 18.4 kJ mol^{-1} größer ist als für **11**. Nichtsdestotrotz ist NH_3 bezüglich der Bindungsenergie 11.7 kJ mol^{-1} stärker an der Si-Oberfläche gebunden, was durch die erhöhte Präparationsenergie für das System **10** begründet werden kann.

Ein detaillierteres Bild über den Ladungstransfer zwischen den Fragmenten auf Grund der Ausbildung der Donor-Akzeptor-Bindung kann mit Hilfe der NOCV Deformationsdichten erarbeitet werden, welche in Abbildung 8.14 gezeigt sind.

Die σ -Donor-Akzeptor-Wechselwirkung für beide Systeme liefert ein vergleichbares Bild, aber mit unterschiedlichen Flussrichtungen. Für Verbindung **10** doniert die Si-

^{vi}Elektronegativitäten der Elemente entsprechend Pauling: B - 2.0; N - 3.0; Si, 1.9

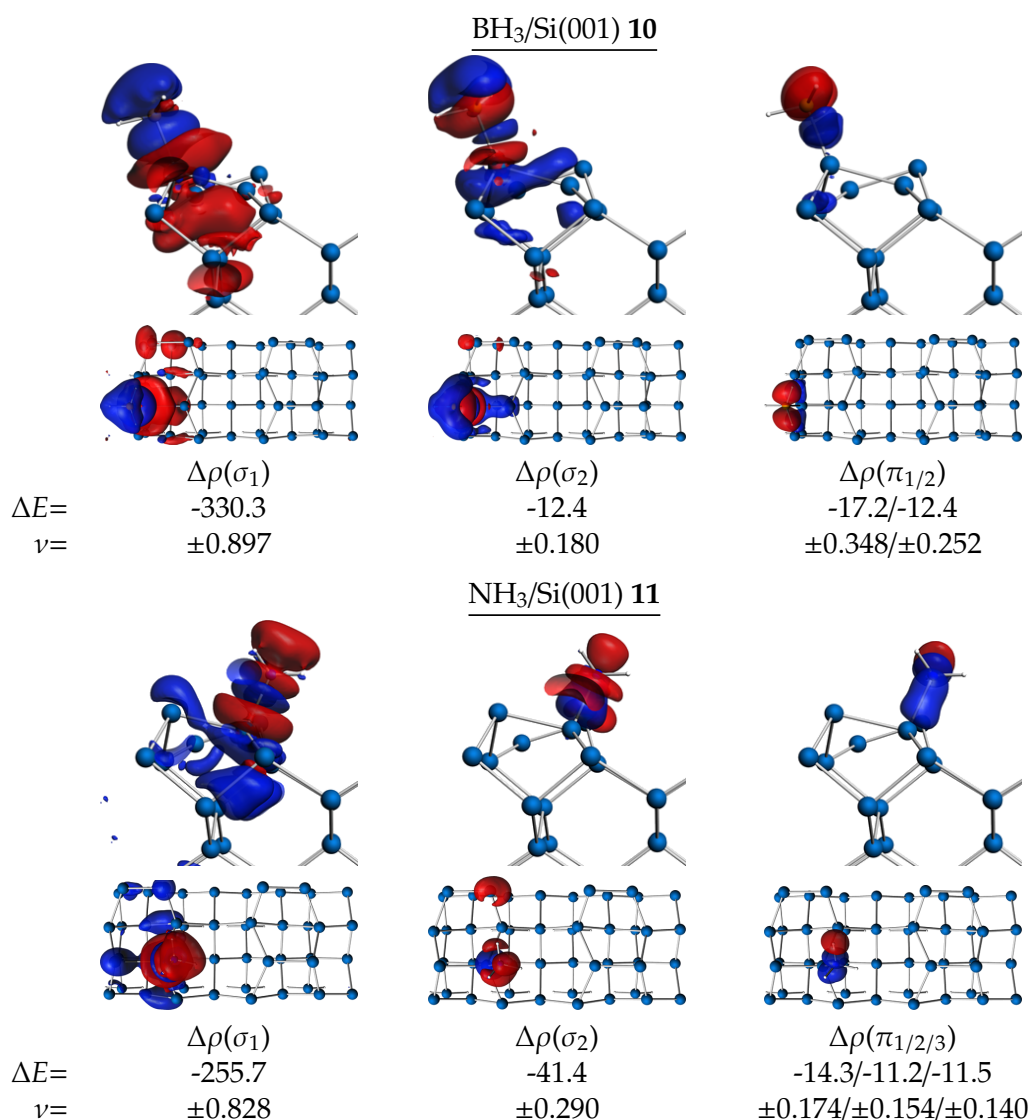


Abbildung 8.14.: Darstellung ausgewählter NOCV Deformationsdichten der Verbindungen **10** und **11**. (Konturwert: ± 0.001)

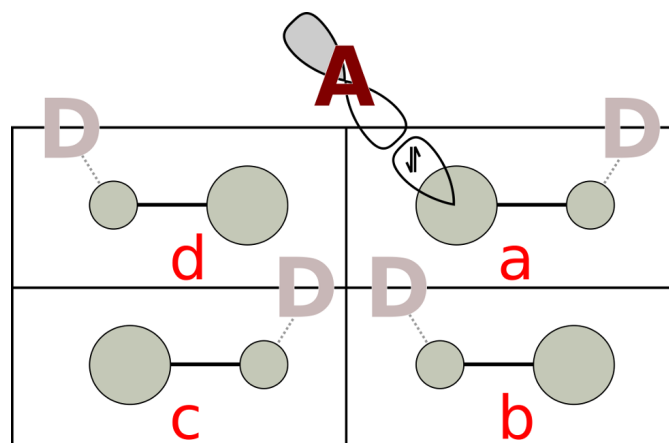
Oberfläche Elektronendichte in Richtung des BH₃-Fragments und für **11** wird Elektronendichte vom NH₃ in Richtung der Si-Oberfläche verschoben. Für beide Systeme existiert ein zweiter, schwächerer σ -artiger Beitrag, welcher für NH₃/Si(001) an die Kompression der Ladungsdichte in die Bindungsregion erinnert, wie es schon für den Adsorbat-Oberflächen-Komplex CO/Si(001) **7** dokumentiert wurde. Für BH₃/Si(001) scheint dabei keine oder nur wenig Elektronendichte in Richtung der Bindungsregion bewegt zu werden. Es handelt sich somit um einen Fragment-Polarisationsbeitrag.

Beide Systeme erfahren durch die Hyperkonjugation der Elektronendichten der B-H-beziehungsweise N-H-Bindungen in Richtung der Si-Oberfläche eine weitere Stabilisierung. Dabei kann für das Verbindung **10** eine π -artige Verschiebung erkannt werden, wobei die

Beiträge der B-H-Orbitale linearkombiniert sind. Für Verbindung **11** ist die Ausrichtung des NH_3 -Fragments weniger symmetrisch bezüglich des Si-Si-Dimers, weshalb einzelne Beiträge der jeweiligen N-H-Bindung erhalten werden.

Besonders bemerkenswert ist die Form der NOCV-Deformationsdichten $\Delta\rho(\sigma_1)$ bei der Systeme abseits der direkt betroffenen Atome der neugeformten Bindung. Diese zeigt nicht nur eine Delokalisierung in die tieferliegenden Schichten der Oberfläche, sondern auch eine Delokalisierung zum benachbarten Si-Si-Dimer innerhalb der selben Dimer-Reihe, an welcher das Molekülfragment adsorbiert ist. Für die benachbarte Dimer-Reihe zeigt sich für den gewählten Konturwert allerdings keine Zu- oder Abnahme von Elektronendichte. Somit kann vermutet werden, dass eine nachfolgende Adsorption eines molekularen Fragments, mit passenden chemischen Eigenschaften bezogen auf den Donor-Akzeptor-Charakter, bevorzugt in der selben Dimer-Reihe und nicht in der benachbarten Dimer-Reihe stattfindet.

Ausgehend von den Ergebnissen der Bindungsanalyse der Verbindungen **10** und **11** wird nun der Fall untersucht werden, dass beide Adsorbate, also NH_3 und BH_3 , gleichzeitig auf der Silizium-Oberfläche vorliegen. Für diesen Fall gibt es verschiedene Strukturisomere, von denen vier zur Bindungsanalyse ausgesucht wurden. (Abb. 8.15)



BH_3 (A) und NH_3 (D) auf Si(001) (**12**)

Abbildung 8.15.: Schematische Darstellung der vier ausgewählten Strukturisomere **12-a** bis **12-d** der Adsorption von BH_3 (A) und NH_3 (D) auf der (4x2)-Superzelle der Si(001)-Oberfläche.

Die ausgewählten Strukturisomere leiten sich wie folgt her: Die Position des Akzeptors (A) auf der Si-Oberfläche wird festgehalten, wobei dieses am Si-Si-Dimer a adsorbiert ist; die Position des Donors (D) wird entsprechend der Si-Si-Dimere a bis d festgelegt. Die daraus resultierenden Strukturen unterscheiden sich bezüglich der Bindungslängen $d(\text{Si-B})$ und $d(\text{Si-N})$. Diese sind in der Tabelle 8.8 zusammengefasst.

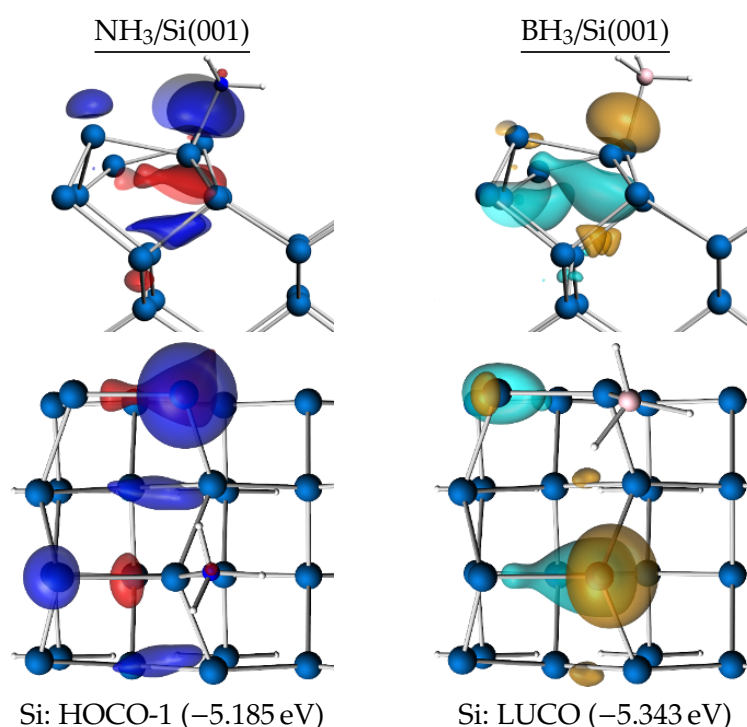
Die Änderungen der Bindungslängen $d(\text{Si-B})$ und $d(\text{Si-N})$ der Isomere im Vergleich zu den isolierten Verbindungen **10** und **11** zeigt, dass die Strukturisomere **12-a** und **12-b** einer

Tabelle 8.8.: Bindungslängen $d(\text{Si-B})$ und $d(\text{Si-N})$ der vier Strukturisomere **12-a** bis **12-d** im Vergleich zu den Bindungslängen der Adsorptionsstrukturen **10** und **11**.

| | $d(\text{Si-B})$ | $d(\text{Si-N})$ |
|--------------|------------------|------------------|
| 10/11 | 2.014 | 1.981 |
| 12-a | 2.028 | 1.949 |
| 12-b | 2.025 | 1.949 |
| 12-c | 2.013 | 1.979 |
| 12-d | 2.020 | 1.977 |

stärkeren Deformation unterliegen als die beiden anderen Isomere. Dabei ist auffällig, dass die Isomere a und b Adsorptionsstrukturen beschreiben, welche innerhalb einer Dimer-Reihe vorliegen, während die Isomere c und d die Co-Adsorption an Nachbarreihen darstellen. Für das Isomer **12-c** scheint es sogar, als hätte die Co-Adsorption von NH_3 und BH_3 keinen Einfluss auf die Si-N- und Si-B-Bindungen.

Zur Diskussion der Bindungswechselwirkungen sei zunächst auf die ausgewählten Kristallorbitale der Fragmente $\text{BH}_3/\text{Si}(001)$ und $\text{NH}_3/\text{Si}(001)$ des Isomers **12-b** in Abbildung 8.16 verwiesen.

**Abbildung 8.16.:** Darstellung ausgewählter Fragment-Kristallorbitale und deren Energieeigenwerte des Strukturisomers **12-b** ohne BH_3 - ($\text{NH}_3/\text{Si}(001)$) und ohne NH_3 -Fragment ($\text{BH}_3/\text{Si}(001)$). (Konturwert: ± 0.05)

Werden die Fragment-Kristallorbitale der „reinen“ Si-Oberfläche aus Abbildung 8.13

II. Erweiterung des EDANOCV Schemas zur Analyse periodischer Systeme

mit jenen der präadsorbierten Oberflächen aus Abbildung 8.16 verglichen, ist auffällig, dass sich die energetische Position des Donor- (HOCO-1) und des Akzeptor-Orbitals (LUCO), welche für eine folgende Adsorption von Interesse sind, verändern. Das HOCO-1 wird dabei um 0.293 eV und das LUCO um -0.342 eV verschoben. Da eine Verbindung einen stärkeren nukleophilen Charakter hat, wenn das entsprechende Donor-Orbital energetisch höher liegt, und eine Verbindung einen stärkeren elektrophilen Charakter hat, wenn das entsprechende Akzeptor-Orbital energetisch niedriger liegt, wird angenommen, dass die Präadsorption mit NH_3 beziehungsweise BH_3 genau diesen Einfluss auf die Oberfläche ausübt.

Zur detaillierteren Bindungsanalyse wurde die pEDANOCV durchgeführt, wobei einerseits die Si-B- und andererseits die Si-N-Bindung untersucht wurde. Da die erhaltenen Ergebnisse sich ähneln, wird hier lediglich die Analyse der Si-B-Bindung vorgestellt und die Ergebnisse der Si-N-Bindung sind dem Anhang (Tab. C.29) beigelegt. Die Ergebnisse der Bindungsanalyse der Si-B-Bindung der Isomere **12-a** bis **12-d** sind in Tabelle 8.9 zusammengefasst.

Tabelle 8.9.: Ergebnisse der pEDANOCV Bindungsanalyse der Si-B-Bindung der Isomere **12-a** bis **12-d**.

| Isomer | 12-a | 12-b | 12-c | 12-d | 10 |
|---------------------------|---------------------|--------------------|--------|--------|--------|
| ΔE_{int} | -243.6 | -243.8 | -192.3 | -168.9 | -169.7 |
| ΔE_{disp} | -13.1 | -14.4 | -12.9 | -10.6 | -11.7 |
| ΔE_{Pauli} | 502.6 | 501.0 | 419.9 | 411.8 | 400.4 |
| ΔE_{elstat}^a | -246.1 | -234.4 | -179.2 | -165.1 | -162.0 |
| | (34%) | (32%) | (29%) | (30%) | (29%) |
| ΔE_{orb}^a | -486.9 | -495.9 | -420.1 | -404.9 | -396.8 |
| | (66%) | (68%) | (71%) | (70%) | (71%) |
| ΔE_{σ}^b | -408.2 ^c | -423.8 | -356.9 | -339.9 | -342.7 |
| | (84%) | (86%) | (85%) | (84%) | (86) |
| $\Delta E_{Hyperkonj.}^b$ | -52.8 ^c | -41.9 ^c | -34.6 | -36.9 | -29.6 |
| | (11%) | (8%) | (8%) | (9%) | (7.0) |
| ΔE_{resid}^b | -25.9 | -30.2 | -28.6 | -28.1 | -24.5 |
| | (5%) | (6%) | (7%) | (7%) | (7%) |
| ΔE_{prep} | 74.8 | 60.0 | 33.2 | 27.8 | 36.8 |
| ΔE_{bond} | -168.8 | -183.9 | -159.1 | -141.1 | -132.9 |

^a In Klammern ist der relative Anteil an der attraktiven Wechselwirkung ($\Delta E_{elstat} + \Delta E_{orb}$) gegeben.

^b In Klammern ist der relative Anteil an der Orbitalrelaxation ΔE_{orb} gegeben.

^c Beiträge vermischt mit $\text{H} \cdots \text{H}$ -Wechselwirkungsanteilen.

Die Bindungsanalyse der vier Isomere zeigt, dass die Beträge aller pEDA-Terme be-

zogen auf die Referenzverbindung **12** ansteigen, wobei, mit Ausnahme von Isomer **12-d**, die Pauli-Repulsion überkompensiert wird. Dadurch werden auch die Beträge der Wechselwirkungsenergien ΔE_{int} größer. Die Vermutung, dass die Verstärkung der nukleophilen Eigenschaften der Si-Oberfläche vor allem in der Dimer-Reihe ansteigt, welche auch ein NH_3 -Fragment trägt, kann durch die Ergebnisse der pEDANOCV bestätigt werden. Die Wechselwirkungsenergie der Isomere **12-a** und **12-b** sind identisch, jedoch wird bezüglich der Bindungsenergie das Isomer **12-b** bevorzugt. Dies kann durch die geringeren Deformation der Fragmente für dieses Isomer verstanden werden. Bezogen auf bildgebende Experimente, wie zum Beispiel der Tunnelstrom-Mikroskopie, ist also zu erwarten, dass an benachbarten Dimeren einer Reihe die Adsorption der Akzeptor- und Donor-Moleküle bevorzugt zu beobachten ist. Dies erweitert die These von *Cao* und *Hamers*, dass die kooperativen, dativen Wechselwirkungen lediglich durch ein Si-Si-Dimer vermittelt werden, auch auf die nächsten Dimere innerhalb einer Reihe.^[145] Allerdings sei darauf hingewiesen, dass die verwendete (4×2)-Superzelle vermutlich nicht groß genug ist. Eine vergleichbare Studie mit einer (4×4)-, (4×6)- oder (4×8)-Superzelle, würden Aussagen darüber liefern können, wie weitreichend der kooperative Effekte der Präadsorption wirklich ist.

Auf den ersten Blick ist es erstaunlich, dass gerade für die beiden am stärksten gebundenen Isomere auch die Si-B-Bindungen am längsten sind. Da die Bindungsabstände typischerweise ein Resultat des Verhältnisses der attraktiven und repulsiven Terme ist, kann die Vermutung aufgestellt werden, dass durch die erhöhte Ladungsdichte an den nukleophilen Positionen der Si-Oberfläche auch die repulsive Wechselwirkung dieser Elektronendichte mit den B-H-Bindungen verstärkt wird.

Durch die Präadsorption eines NH_3 auf der Oberfläche wird hauptsächlich die σ -Donorfähigkeit verstärkt, was sich in einem größeren σ -artigen Beitrag der NOCV Deformationsdichten widerspiegelt. Weitere ausgewählte NOCV Deformationsdichten sind in Abb. 8.17 für die am stärksten beeinflussten Isomere dargestellt.

Neben den erhöhten σ -artigen Energiebeiträgen sind auch die dazugehörigen NOCV Eigenwerte um etwa 0.1 bis 0.2 Elektronen größer im Vergleich zur denen der Verbindung **10**. Ein weiterer Grund für die Ausbildung kooperativer Wechselwirkungen sind die $\text{H}\cdots\text{H}$ -Wechselwirkungen zwischen dem NH_3 - und dem BH_3 -Fragment. Diese treten bevorzugt für die Isomere auf, für welche die Adsorbate innerhalb einer Dimer-Reihe angelagert sind. Dadurch können sich die partiell-positiven H-Atome des NH_3 mit den partiell-negativen H-Atomen des BH_3 räumlich näher kommen und eine energetische Stabilisierung von 5 kJ mol^{-1} bis 15 kJ mol^{-1} erfahren.

Mit Hilfe der Grenzorital-Analyse, der Hirshfeld-Ladungsverteilungsanalyse und der pEDANOCV konnte der kooperative Einfluss der Co-Adsorption des Donors NH_3 und des Akzeptors BH_3 auf der ambivalenten Si(001)-Oberfläche aufgezeigt werden. Dabei vermittelt

II. Erweiterung des EDANOCV Schemas zur Analyse periodischer Systeme

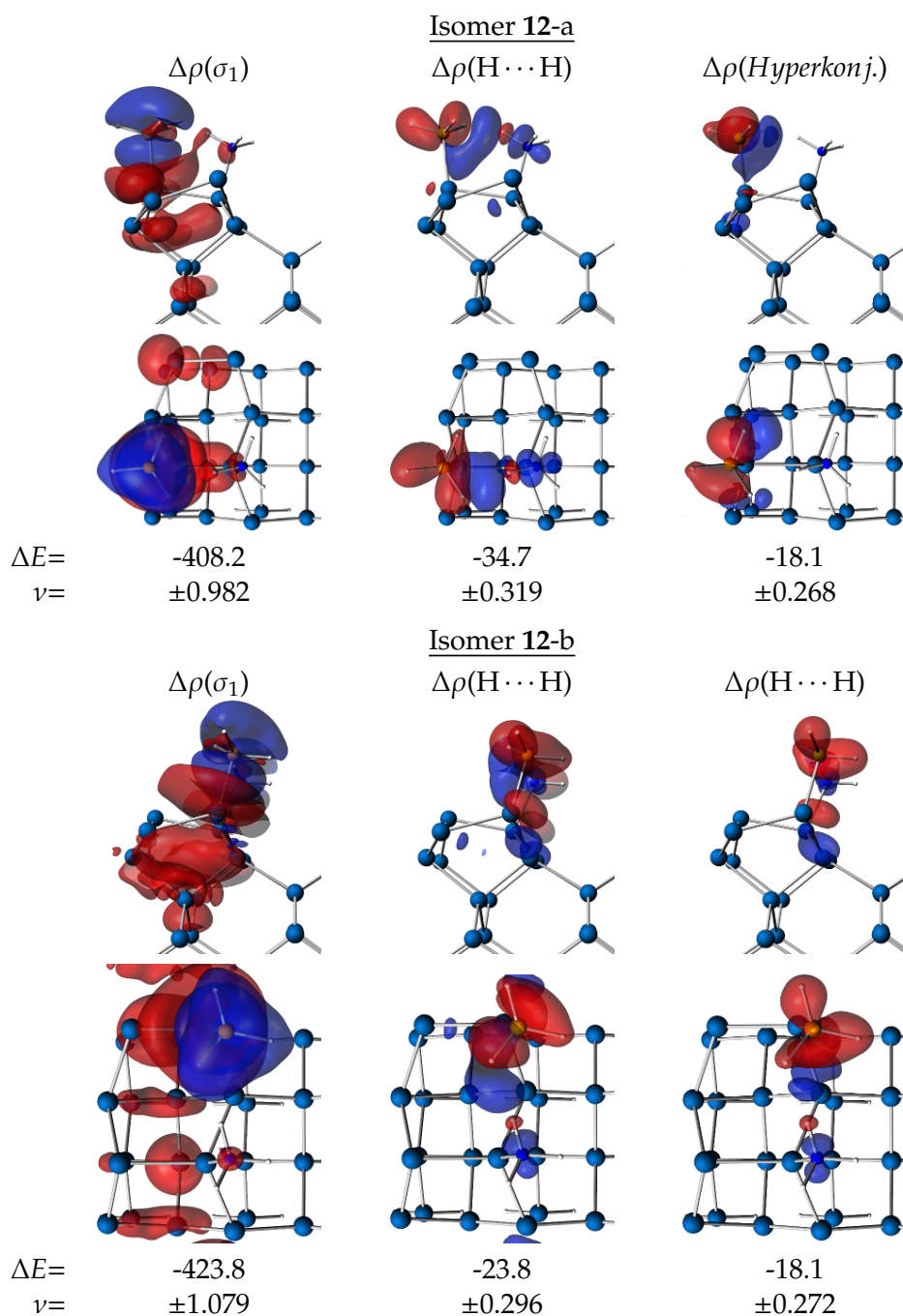


Abbildung 8.17.: Darstellung ausgewählter NOCV Deformationsdichten der Systeme **12-a** und **12-b**. (Konturwert: ± 0.001)

die Si-Oberfläche die Donor-Akzeptor-Wechselwirkung beider Adsorbate, wodurch die dativen Si-B- und die Si-N-Bindungen stärker werden im Vergleich zu einzelnen Adsorptionen. Somit kann auch erklärt werden, dass BF_3 nur in Anwesenheit von NMe_3 eine stabile dative Bindung zur Si-Oberfläche ausbaut und nicht mehr in ein BF_2 und F dissoziiert. Dabei hat *Eike Dornsiepen* im Rahmen eines Vertiefungspraktikums die Co-Adsorption von NMe_3 und

BF_3 an der (4×2) - und der (4×4) -Superzelle der $\text{Si}(001)$ -Oberfläche betrachtet.^[146] Dabei wurde lediglich die Co-Adsorption an einem Si-Si-Dimer untersucht. Es konnte gezeigt werden, dass die Einzeladsorption von BF_3 an der Oberfläche thermodynamisch instabil ist. Dies kann anteilig mit dem größeren Energieaufwand zur Pyramidalisierung des Molekül-Fragments im Vergleich zum BH_3 begründet werden. Erst durch die Anwesenheit des Donors wird eine thermodynamisch stabile, dative Wechselwirkung zwischen der Si-Oberfläche und dem BF_3 -Fragment ausgebildet. Somit konnte auch für die experimentelle Verbindung gezeigt werden, dass die Oberfläche imstande ist, die Donor-Akzeptor-Wechselwirkung der beiden Adsorbate über eines der Si-Si-Dimere zu vermitteln.

8.2.3. Grenzgebiete der chemischen Bindung - Die stärkste Sauerstoff-Donor-Silizium-Akzeptor-Wechselwirkung

Die Arbeitsgruppe von *Stacey Bent* beschäftigt sich unter anderem mit der Erarbeitung von Trends verschiedener, organischer Materialien bezüglich der Adsorptionsenergie auf Germanium- und Silizium-Oberflächen.^[147] Dabei wurden ausschließlich Adsorbate ausgewählt, welche nukleophilen Charakter haben und damit eine Donor-Akzeptor-Bindung an einer elektrophilen Position der entsprechenden Oberfläche ausbilden. Als Sauerstoff-Donor-Verbindungen wurden dabei Ethanol, Aceton und 1-Penten-3-on ausgewählt, wobei die berechneten Bindungsenergien an der Silizium-Oberfläche folgenden Trend ergaben: Ethanol ($\sim -83 \text{ kJ mol}^{-1}$) > 1-Penten-3-on ($\sim -61 \text{ kJ mol}^{-1}$) > Aceton ($\sim -57 \text{ kJ mol}^{-1}$).^{vii} Die Liste der Testsysteme ist natürlich nicht vollständig. Besondere Aufmerksamkeit fanden die organischen Adsorbate der Ether-Gruppe auf der $\text{Si}(001)$ -Oberfläche, welche am Beispiel des Tetrahydrofuran (THF) sowohl experimentell als auch quantenchemisch untersucht wurden.^[148, 149] Es konnte festgestellt werden, dass THF bei niedrigen Temperatur von 50 K eine stabile, dative Bindung zur Oberfläche aufbaut und erst bei Raumtemperatur, durch O-C-Bindungsbruch im Adsorbat-Fragment, dissoziativ an die Oberfläche gebunden wird.

Diese Befunde ermutigten die Untersuchung weiterer Adsorbate, welche ebenfalls eine Sauerstoff-Donor-Silizium-Akzeptor-Bindung eingehen sollten, wobei Verbindungen betrachtet wurden, welche den drei folgenden Bindungsmodi zugeordnet werden können: O-H-verbrückt: H_2O , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, $\text{H}_3\text{C-COOH}$ (AcOH); C=O-verbrückt: $\text{H}_3\text{C-COOH}$ (AcOH), $\text{H}_3\text{C-COH}$ (AcH); Ether-verbrückt: $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ (DEE), $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ (THF). Diese Moleküle wurden auf eine $\text{Si}(001)$ -Oberfläche, welche durch eine (4×2) -Superzelle repräsentiert wurde, so aufgebracht, dass eine Donor-Akzeptor-Wechselwirkung zwischen einem Adsorbat-Sauerstoff und einem Si_{down} der Oberfläche ausgebildet werden kann. (Vgl. Abb 8.1) Dabei gibt die

^{vii}Energien über den Cluster-Ansatz unter Verwendung eines Si_9H_{12} -Clusters und Berechnung mit dem Hybrid-Funktional B3LYP und dem Basissatz 6-311++G(d,p).

II. Erweiterung des EDANOCV Schemas zur Analyse periodischer Systeme

pEDANOCV die Möglichkeit, mit Hilfe der Zerlegung des Orbitalrelaxationsterms in die einzelnen Beiträge, die Donierung vom Adsorbat zur Oberfläche zu isolieren. So kann eine Aussage formuliert werden, welche der Verbindungen der stärkste σ -Donor ist.

Ausschnitte der relaxierten Strukturen sind in Abbildung 8.18 dargestellt und ausgewählte Bindungsabstände werden in Tabelle 8.10 angegeben und mit denen der relaxierten Adsorbate verglichen.

Tabelle 8.10.: Ausgewählte Bindungsabstände, in Å, der Adsorbat-Oberflächen-Verbindungen **13** bis **18** und zum Vergleich jene der Adsorbate im Grundzustand (in Klammern).

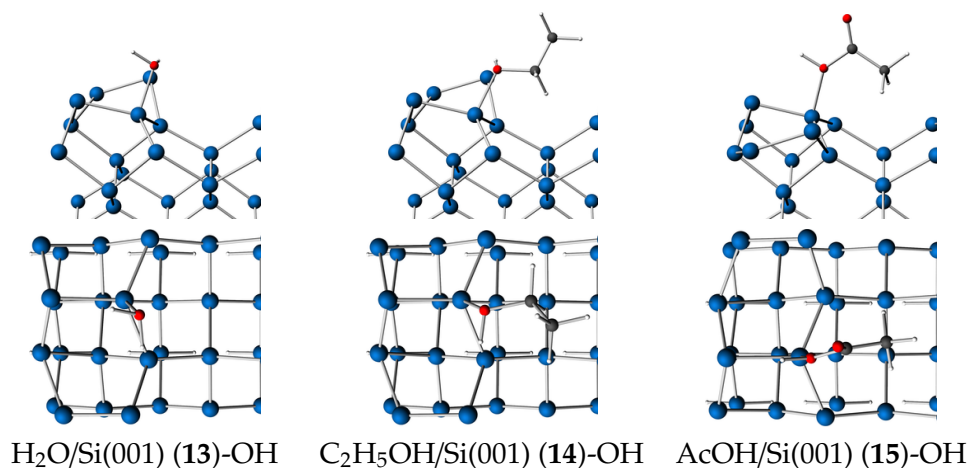
| Abstand | 13-OH | 14-OH | 15-OH | 15-CO | 16-CO | 17-ROR | 18-ROR |
|---------|--------------|---------|---------|---------|-------|--------------|--------------|
| Si-O | 2.002 | 1.957 | 2.036 | 1.819 | 1.820 | 1.905 | 1.897 |
| C-O | - | 1.483 | 1.292 | 1.432 | - | 1.474//1.476 | 1.492//1.489 |
| | - | (1.433) | (1.367) | | - | (1.430) | (1.441) |
| C-O' | - | - | 1.203 | 1.283 | 1.291 | - | - |
| | - | - | (1.213) | (1.213) | | - | - |
| O-H | 1.009//0.988 | 1.000 | 0.992 | 1.108 | - | - | - |
| | (0.970) | (0.972) | (0.979) | | - | - | - |

Beim Vergleich der Bindungsabstände $d(\text{Si-O})$ der betrachteten Adsorbatstrukturen ist auffällig, dass die CO-verbrückten Verbindungen die kürzesten und die OH-verbrückten Verbindungen die längsten Abstände haben. Durch die Bindungswechselwirkungen kommt es zusätzlich zur Verlängerung von benachbarten Bindungslängen im Adsorbat, weshalb davon ausgegangen werden kann, dass durch Rückdonierung von der Oberfläche zum Adsorbat σ^* -Orbitale befüllt werden. Eine Ausnahme dieses Phänomens ist die OH-verbundene Essigsäure, für welche die benachbarten C-O-Bindungen in der Adsorptionsstruktur kürzer beschrieben werden, als im ungebundenen Adsorbat. Eine mögliche Erklärung dafür könnte die stärkere Delokalisierung der $\text{C=O-}\pi$ -Bindung hin zur C-O-H-Bindung sein. Allerdings erklärt dies nicht, weshalb beide Bindungen kürzer werden.

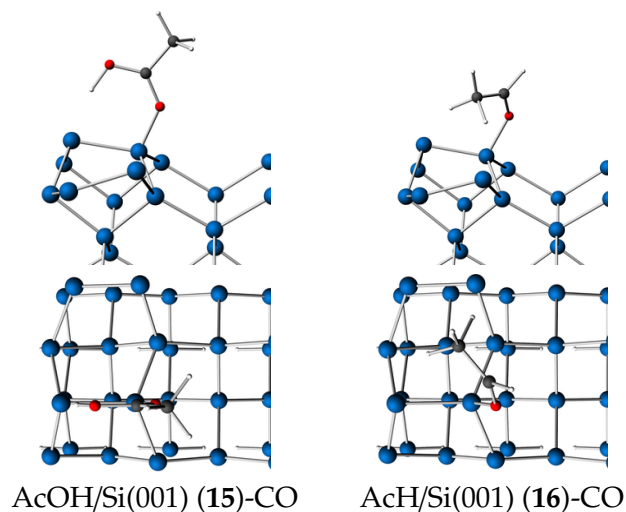
Würde nun eine kurze Bindungslänge $d(\text{Si-O})$ mit einer größeren Bindungsenergie korreliert, sollten die CO-verbrückten Systeme am stärksten an der Oberfläche gebunden sein. Um dies zu untersuchen, wurden sowohl Analysen mit Hilfe der pNBO als auch mit der pEDANOCV durchgeführt. Dabei wurde die Fragmentierung so gewählt, dass zum einen ein geschlossen-schaliges Adsorbat-Fragment und zum anderen ein geschlossen-schaliges Oberflächen-Fragment resultiert. Die Ergebnisse beider Methoden sind in Tabelle 8.11 angegeben.

Die Ergebnisse der pEDA zeigen, dass die Bindungscharaktere innerhalb der drei Kategorien vergleichbar sind, wobei die ROR- und OH-gebundenen Systeme einen größeren, relativen Anteil von der elektrostatischen Wechselwirkung haben und für die CO-gebundenen

OH-verbrückt



CO-verbrückt



Ether-verbrückt

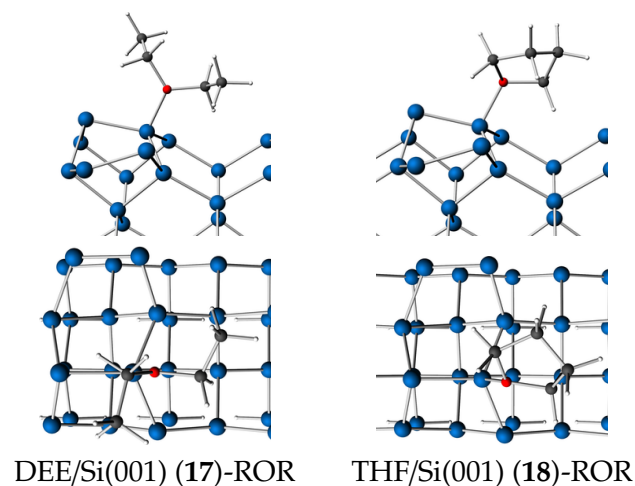


Abbildung 8.18.: Strukturausschnitte der Adsorbat-Oberflächen-Verbindungen **13** bis **18** in der Seiten- und Draufsicht.

Verbindungen der kovalente Beitrag dominanter ist. Die Pauli-Repulsionsterme sind im Einklang mit den $d(\text{Si}-\text{O})$ -Bindungsabständen und verdeutlichen, dass mit steigendem Ab-

Tabelle 8.11.: Ergebnisse der pNBO und der pEDANOCV für die Adsorbat-Oberflächen-Verbindungen **13 bis 18**.

| | 13-OH | 14-OH | 15-OH | 15-CO | 16-CO | 17-ROR | 18ROR |
|---|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------|---------|
| Δq_{NPA}^a | 0.151 | 0.157 | 0.132 | -0.018 | -0.086 | 0.163 | 0.157 |
| ΔE_{int} | -90.4 | -129.6 | -79.3 | -203.6 | -151.0 | -147.3 | -155.0 |
| ΔE_{disp} | -8.7 | -35.4 | -33.6 | -19.4 | -24.9 | -54.5 | -49.7 |
| ΔE_{Pauli} | 500.7 | 570.2 | 436.5 | 866.4 | 871.6 | 651.5 | 658.4 |
| ΔE_{elstat}^b | -306.2 | -355.9 | -257.6 | -495.1 | -494.5 | -409.6 | -415.7 |
| | (52.6%) | (53.6%) | (52.4%) | (47.1%) | (49.6%) | (55.0%) | (54.4%) |
| ΔE_{orb}^b | -276.2 | -308.6 | -224.7 | -555.6 | -503.2 | -334.8 | -348.0 |
| | (47.4%) | (46.4%) | (47.6%) | (52.9%) | (50.4%) | (45.0%) | (45.6%) |
| $\Delta E(\sigma_{Ads \rightarrow Surf})$ | -176.6 ^c | -192.4 ^c | -136.9 ^c | -307.2 ^c | -238.9 ^c | -199.2 | -209.8 |
| $\Delta E_{prep.ads}$ | 4.2 | 7.1 | 11.6 | 57.8 | 40.0 | 10.1 | 9.0 |
| $\Delta E_{prep.surf}$ | 11.6 | 14.8 | 7.8 | 18.0 | 21.0 | 16.6 | 16.1 |
| ΔE_{bond}^d | -74.6 | -107.7 | -59.9 | -127.8 | -90.1 | -120.6 | -129.9 |
| $\Delta E_{bond}(VASP)^d$ | -77.3 | -111.0 | -61.5 | -133.7 | -101.0 | -132.6 | -139.3 |

^a Δq_{NPA} entspricht der übertragenen Ladung vom Adsorbat zur Oberfläche.

^b In Klammern ist der relative Beitrag zur gesamten, attraktiven Wechselwirkung ($\Delta E_{elstat} + \Delta E_{orb}$) angegeben.

^c Teilweise vermischt mit anderen Beiträge.

^d $\Delta E_{bond} = -D_e$.

stand die repulsiven Wechselwirkungen zwischen den Fragmenten sinkt. Erstaunlich sind die Beiträge der Dispersionsenergie, welche bis zu $1/3$ der Wechselwirkungsenergie darstellen und somit außergewöhnlich stark sind. Da die dispersive Wechselwirkung keinem Konzept der chemischen Bindung zugeordnet werden kann, ist die Interpretation dieses Terms auf Basis der strukturellen und chemischen Eigenschaften der beteiligten Fragmente schwierig. Lediglich die Vermutung, dass die Reste der Ether-Derivate eine Vergrößerung des absoluten Beitrags dieses Terms verursachen, ist möglich. Zusammenfassend zeigen die Bindungsenergien folgenden Trend bezüglich der Bindungsstärke: ROR > CO > OH. Wobei das Acetaldehyd und das Ethanol zum einen überdurchschnittlich große beziehungsweise unterdurchschnittlich kleine Bindungsstärken vorweisen und die Gültigkeit dieses Trends einschränken.

Zur Abschätzung des Basissatzfehlers und dem Fehler der Näherung des reziproken Raums ausschließlich mit dem Γ -Punkt wurden die Bindungsenergien auch mit dem VASP-Programm ermittelt, wobei die PAW-Methode mit einem Energiegrenzwert von 350 eV, das PBE-D3(BJ) Funktional und einem Γ -zentrierten (4,2,1)-Gitters zur Simulation des \mathbf{k} -Raums verwendet wurden. Die resultierenden Energien weichen zwar um bis zu 12 kJ mol^{-1} ab,

liegen aber in einem Rahmen, welcher die Energien des pEDANOCV bestätigen.

Um eine Aussage bezüglich der Stärke der Donor-Fähigkeit der Adsorbate zu geben, kann die Menge der transferierten Ladung vom Adsorbat zur Oberfläche berechnet werden. Hier zeigen die Ergebnisse der pNBO, dass die Adsorbate der ROR- und OH-gebundenen Systeme eine vergleichbare Donor-Fähigkeit vorweisen. Im Gegensatz dazu weist der Elektronenfluss der Adsorbate, welche CO-gebunden sind nicht in Richtung der Oberfläche, sondern in die entgegengesetzte Richtung. Somit kann vermutet werden, dass die CO-verbrückten Systeme nicht als typische Donor-Akzeptor-Bindung beschrieben werden sollten oder aber ein zusätzlicher Bindungsbeitrag enthalten ist. An dieser Stelle helfen die NOCV Deformationsdichten der betrachteten Systeme weiter, welche in den Abbildungen 8.19 bis 8.21 dargestellt sind.

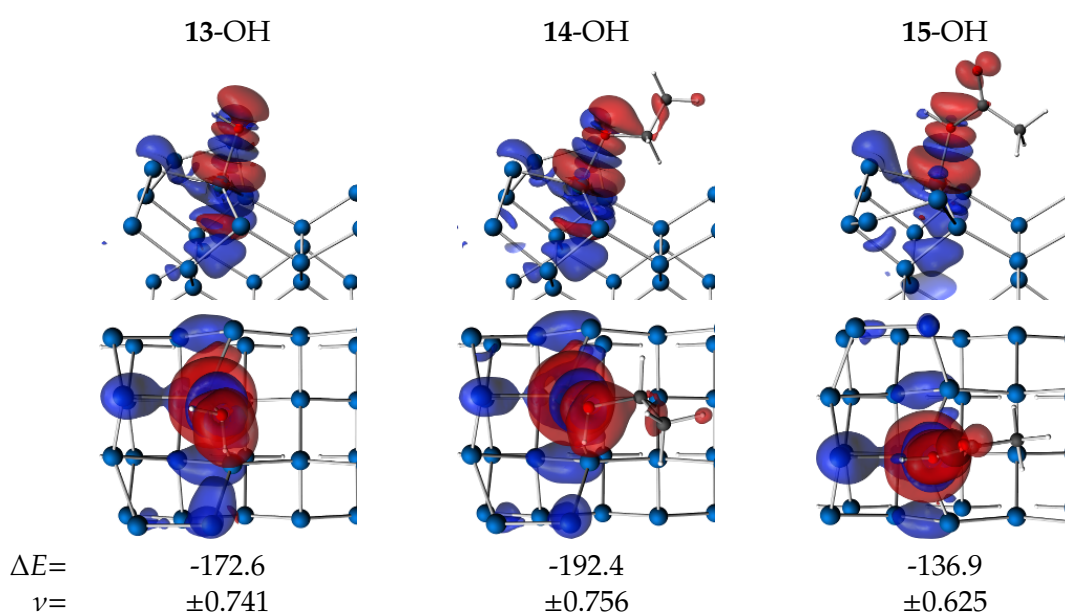


Abbildung 8.19.: Darstellung der NOCV Deformationsdichten der OH-verbundenen Adsorbat-Oberflächen-Verbindungen **13-OH** bis **15-OH** für die σ -Donierung vom Adsorbat zur Oberfläche.

Die NOCV Deformationsdichten der Verbindungen **15-CO**, **16-CO** und teilweise auch für **13-OH**, **14-OH** und **15-OH** zeigen Bindungsbeiträge zwischen H-Atomen des Adsorbats und verschiedenen Positionen der Si-Oberfläche. Besonders deutlich ist dies für die CO-gebundenen Systeme. Gerade für diese Systeme kann deshalb der NOCV Energiebeitrag der σ -artigen Donierung vom Adsorbat zur Oberfläche nicht zur Ermittlung des stärksten Donors verwendet werden. Diese zusätzlichen Si-H-Beiträge können auch die ungewöhnlichen Ladungsverteilungen der pNBO erklären, welche nicht dem Ladungstransfers eines Donors entsprechen, da zusätzlich ein Elektronenverschub von der Oberfläche in Richtung der elektrophilen Adsorbat-Gruppen statt findet.

An dieser Stelle besteht lediglich für die Verbindung **15-CO** die Möglichkeit die OH-

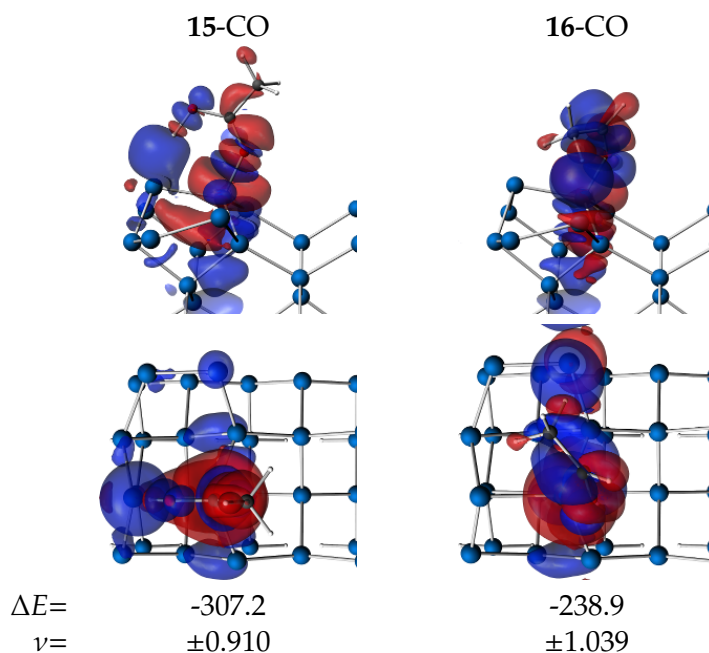


Abbildung 8.20.: Darstellung der NOCV Deformationsdichten der CO-verbundenen Adsorbat-Oberflächen-Verbindungen **15-CO** und **16-CO** für die σ -Donierung vom Adsorbat zur Oberfläche.

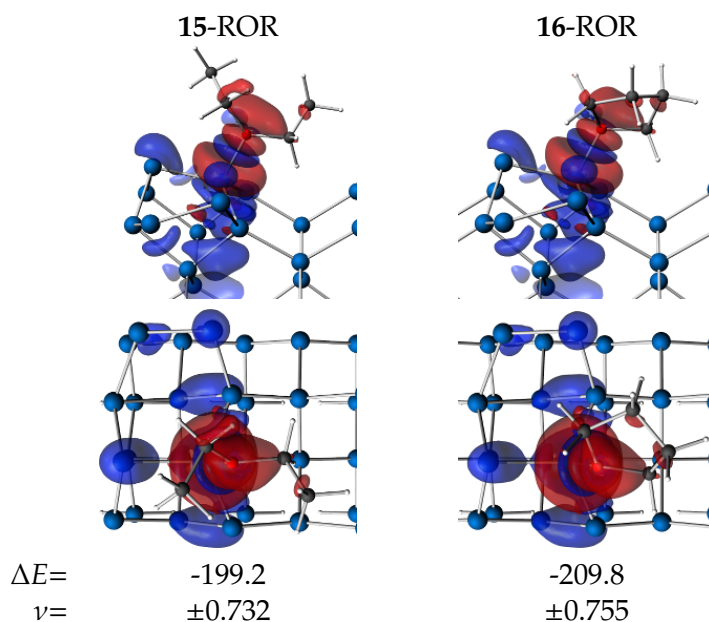


Abbildung 8.21.: Darstellung der NOCV Deformationsdichten der Ether-verbundenen Adsorbat-Oberflächen-Verbindungen **17-ROR** und **18-ROR** für die σ -Donierung vom Adsorbat zur Oberfläche.

Gruppe der Essigsäure um 180° bezüglich der OCO-Ebene zu drehen. Dadurch wird zwar eine Struktur generiert, welche nicht einem Minimum der Potentialhyperfläche entspricht, aber dafür eine unabhängige Sauerstoff-Donor-Oberflächen-Akzeptor-Wechselwirkung zulässt. Die dazugehörige NOCV Deformationsdichte ist in Abbildung 8.22 dargestellt.

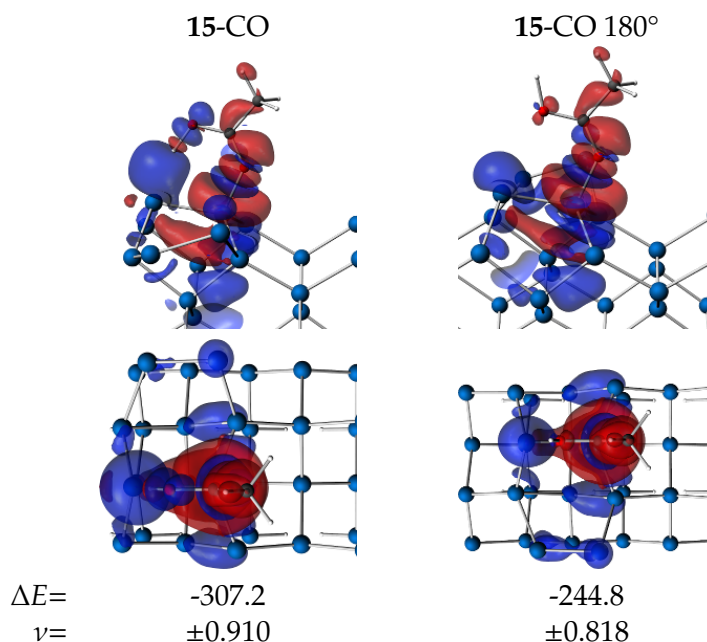


Abbildung 8.22.: Darstellung der NOCV Deformationsdichten der CO-verbundenen Adsorbat-Oberflächen-Verbindungen **15-CO** und **15-CO 180°** für die σ -Donierung vom Adsorbat zur Oberfläche.

Durch das Herausdrehen der OH-Gruppe aus der Dimerebene schwächt sich der NOCV Energiebeitrag der σ -Donierung um 62.4 kJ mol^{-1} . Dieser Energieunterschied ist unerwartet hoch, da dieser auf die Si-H-Wechselwirkung zurückzuführen ist. Nun können, mit Ausnahme des Systems **16-CO**, die Adsorbate entsprechend der Stärke als σ -Donor vorgestellt werden: AcOH (via CO) > THF > DEE > Ethanol > H₂O > AcOH (via OH). Somit kann die These aufgestellt werden, dass Adsorbate, welche im Stande sind, über den Sauerstoff einer Carbonylgruppe eine dative Bindung auf zu bauen, zu den stärksten Sauerstoff- σ -Donoren gehören, welche an Silizium-Oberflächen binden können.

Diese Studie offenbarte einige Probleme der Analyse der chemischen Bindung an den gezeigten Systemen. Zum einen sei darauf verwiesen, dass die Berechnung der Dispersionsenergie mit Hilfe des Grimme-Schemas lediglich eine Näherung darstellt. Sollte die dabei ermittelte Energiedifferenz einen signifikanten Beitrag zur Bindungsenergie liefern, kann unter Umständen die Verlässlichkeit dieses Energieterms, aufgrund des semi-empirischen Ansatzes, angezweifelt werden. Aus diesem Grund sollte ein Schema zur expliziten Berechnung der Dispersionswechselwirkung in die pEDA-Methode eingearbeitet werden. Der zweite Kritikpunkt ist die Vermischung verschiedener Bindungswechselwirkungen in einem NOCV Beitrag.^{viii} Dieses Problem beeinträchtigt die Anwendbarkeit der Methode, wodurch für manche Bindungsanalysen nur die Diskussion der pEDA-Ergebnisse möglich ist. Eine

^{viii}In Anspielung auf Abbildung 8.20 oder die Degenerierung von NOCV Beiträgen durch Berechnung von Superzellen, wie zum Beispiel im Abschnitt 8.2.1.

Strategie zur Verminderung dieses Problems ist weder für molekulare noch für ausgedehnte Systeme vorhanden. Ein Lösungsansatz könnte der Wechsel der Basisrepräsentation mit Hilfe der Kohn-Sham-Orbitale $\{\lambda_i\}$ zu einer lokalisierteren Variante sein.

8.3. CO-Adsorption an der Rutil(110)-Oberfläche

Titandioxid ist ein Halbleiter, welcher für Katalyse und Sensortechnologien von Interesse ist.^[150–153] Dabei ist die (110)-Oberfläche von besonderer Bedeutung, da diese die thermodynamisch stabilste ist. Die chemische Reaktivität wurde anhand der Wechselwirkung dieser Oberfläche mit Kohlenstoffmonoxid untersucht, wobei eine Adsorptionsenergie für die defektfreien TiO_2 (110)-Oberfläche von $-41.4 \text{ kJ mol}^{-1}$ mit Hilfe von TPD-Experimenten ermittelt wurde.^[154] Dabei kann angenommen werden, dass das CO an einem 5-fach-koordinierten Oberflächen-Ti-Atom adsorbiert ist. Die im Folgenden zur Bindungsanalyse verwendete Einheitszelle orientiert sich an den Arbeiten von *Pacchioni*, *Ferrari* und *Bagus*, welche mit Hilfe des Cluster-Ansatzes die Bindungswechselwirkung von CO zu der Rutil(110)-Oberfläche (19) entsprechend der CSOV-Methode analysiert haben.^[155] Für die Kristallstruktur von Rutil wurden folgende Gitterparameter gewählt: $a=b=4.594 \text{ \AA}$, $c=2.958 \text{ \AA}$, $u=0,305$. Der daraus resultierende Kristall wurde entlang der (110)-Ebene geschnitten und die Oberfläche mit drei Atomlagen genähert. Es wurden drei Superzellen betrachtet, welche CO-Bedeckungsgrade von 1, $1/4$ und $1/9$, bezogen auf die Anzahl der unterkoordinierten Ti-Atome der Oberfläche, zu lassen. Dabei adsorbiert das CO orthogonal zur Oberfläche an einem 5-fach-koordiniertem Oberflächen-Ti-Atom. (Abb. 8.23)

Die Donor-Akzeptor-Wechselwirkung kann durch den Vershub des einsamen Elektronenpaares des COs (vergleiche HOCO in Abb. 8.24) in Richtung der TiO_2 -Oberfläche verstanden werden, wobei an dieser ein leeres, d-artiges Kristallorbital (vergleiche LUCO in Abb. 8.24) vorliegt. Da sich die Kristallorbitale für die (2×2) - und (3×3) -Superzelle kaum unterscheiden, wurden lediglich jene der größeren Zelle in Abbildung 8.24 dargestellt.

Wenig überraschend ist die unterschiedliche Form des HOCOs des CO-Fragments für die betrachteten Superzellen. Für diese ist gut erkennbar, dass der Abstand vom CO der (1×1) -Superzelle ($d(\text{CO} \cdots \text{CO})=2.985 \text{ \AA}$) zu den COs der Nachbarzellen so gering ist, dass die einsamen Elektronenpaare durch Linearkombination mit sich selbst stark delokalisiert beschrieben werden. Dies ist für die (2×2) - und (3×3) -Superzelle nicht der Fall, da hier die Abstände benachbarter COs deutlich größer sind ($d(\text{CO} \cdots \text{CO})=8.874 \text{ \AA}$). Anzumerken ist, dass für die größeren Superzelle die Akzeptor-Orbitale delokalisiert an den vier beziehungsweise neun möglichen Ti-Atome beschrieben werden und somit eine große Anzahl entarteter Kristallorbitale entstehen. Dies macht eine Grenzorbital-Analyse unmöglich.

Pacchioni et al. haben die CSOV-Bindungsanalyse für die Fragmentierung in ein CO-

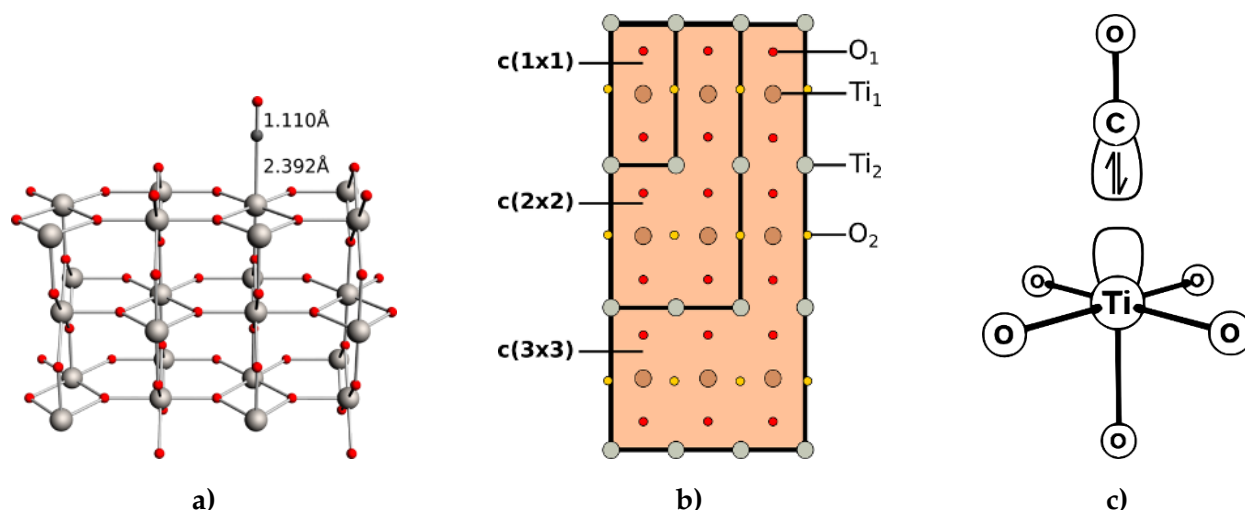


Abbildung 8.23.: **a)** Strukturausschnitt der Verbindung **19**. **b)** Schematische Darstellung der Superzellen $c(1 \times 1)$, $c(2 \times 2)$ und $c(3 \times 3)$ für die Verbindung **19**. **c)** Schematische Darstellung der Fragmentierung der Donor-Akzeptor-Wechselwirkung der Verbindung **19**.

und ein Oberflächenfragment durchgeführt (vgl. Abb. 8.23-c), allerdings wurde die Oberfläche als [TiO₅]-Cluster genähert, welcher in einem periodischen Feld von Punktladungen der nächsten Gitterpunkte berechnet wurde. Für die Rechnung wurde ein double- ζ -Basissatz und die Hartree-Fock-Methode verwendet.

Die Ergebnisse der CSOV und der pEDANOCV (Tab. 8.12) liegen in der gleichen Größenordnung. Allerdings wird die Summe aus dem Pauli-Repulsionsterm und der elektrostatischen Wechselwirkung mit Hilfe der pEDANOCV deutlich größer eingeschätzt und ebenso auch die kovalente Wechselwirkung im Vergleich zur CSOV. Daraus resultierend ist die Gesamtwechselwirkungsenergie der CSOV um 29.6 kJ mol^{-1} im Vergleich zur pEDANOCV ($\Theta=1/9$) kleiner. Diese Unterschiede sind auf die methodischen Differenzen und auf die unterschiedlichen Basissätze zurückzuführen. Im Vergleich zu experimentellen Ergebnissen überschätzen beide Methoden die Bindungsenergie von CO auf der TiO₂(110)-Oberfläche (exp. 41 kJ mol^{-1})^[154]. Der schwerwiegendste Unterschied ist die Vernachlässigung der Rekonstruktion der Rutil-Oberfläche, wodurch die Titan-Atome stärker in die Oberfläche verschoben wären und die daran gebundenen Sauerstoff-Anionen diese Adsorptionspositionen stärker abschirmen sollten.^[156]

Die Ergebnisse der pEDANOCV zeigen eine Bedeckungsgradabhängigkeit, wobei die hohe Bedeckung ($\Theta=1$) bezüglich der Adsorption von CO um mehr als 50 kJ mol^{-1} benachteiligt ist. Für alle drei Superzellen wird eine deutlich ionische Bindung beschrieben, wobei der Anteil der Orbitalrelaxation an der attraktiven Wechselwirkung lediglich zwischen 41% und 43% liegt.

Die Beschreibung der kovalenten Wechselwirkungen ist für alle drei Superzellen ver-

II. Erweiterung des EDANOCV Schemas zur Analyse periodischer Systeme

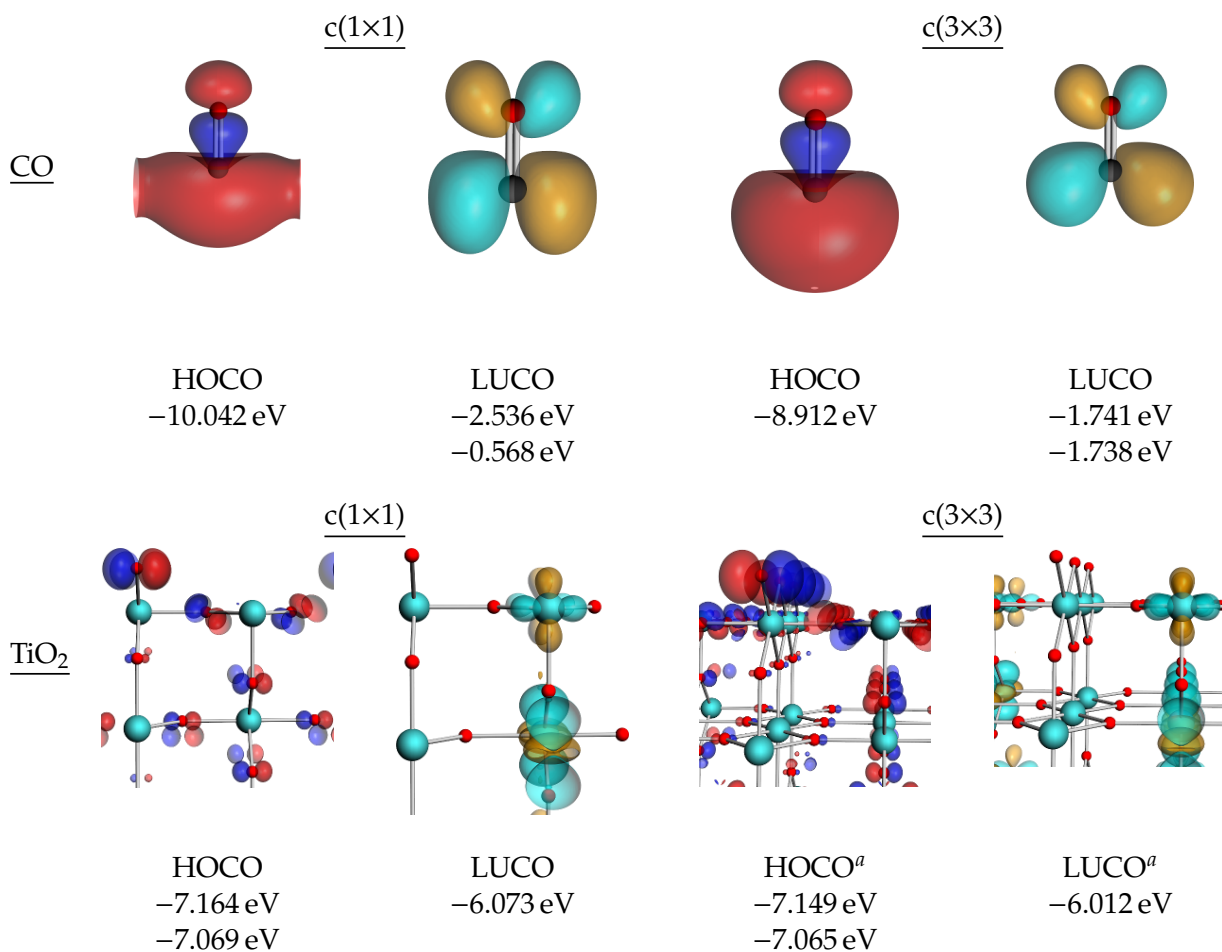


Abbildung 8.24.: Darstellung ausgewählter Fragment-Kristallorbitale und deren Energieeigenwerte für die Superzellen $c(1 \times 1)$ und $c(3 \times 3)$ für die Adsorption von CO auf Rutil. (^a: Mehrere entartete Zustände im Energiebereich von ± 0.05 eV)

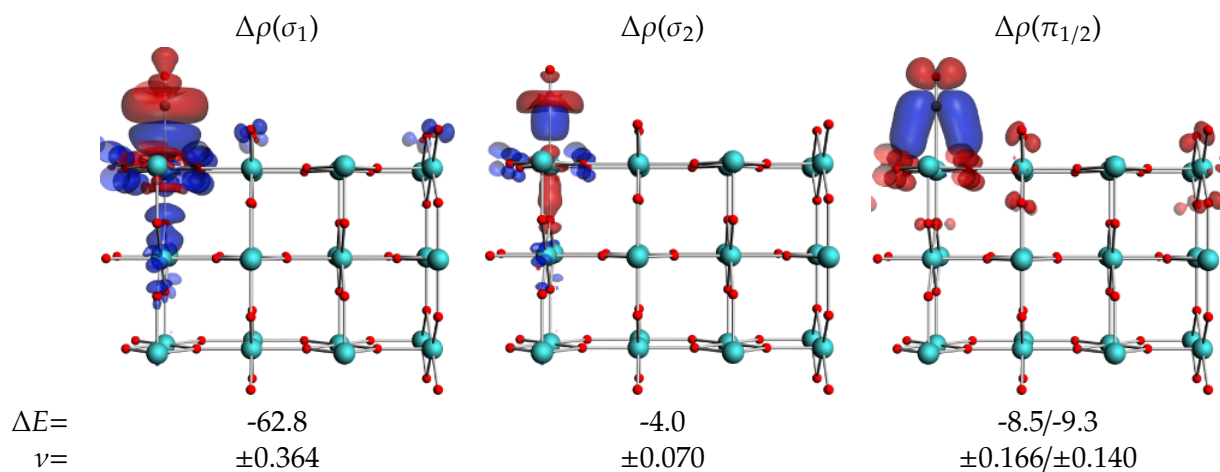


Abbildung 8.25.: Darstellung ausgewählter NOCV Deformationsdichten für die Wechselwirkung von CO auf Rutil ($c(2 \times 2)$). (Konturwert: $\pm 2.5 \times 10^{-4}$)

Tabelle 8.12.: Ergebnisse der Bindungsanalyse mit der pEDANOCV und der CSOV für CO-Adsorption auf Rutil für unterschiedliche Bedeckungsgrade Θ .

| Θ | pEDANOCV | | | CSOV |
|-----------------------------|---------------|---------------|---------------|--------|
| | $\frac{1}{1}$ | $\frac{1}{4}$ | $\frac{1}{9}$ | 0 |
| ΔE_{int} | -30.8 | -87.5 | -89.1 | -118.7 |
| ΔE_{disp} | -19.5 | -20.7 | -20.7 | - |
| ΔE_{Pauli} | 190.2 | 142.3 | 135.2 | 1.0 |
| ΔE_{elstat}^a | -119.8 (59%) | -118.9 (57%) | -116.0 (57%) | |
| ΔE_{orb}^a | -81.8 (41%) | -90.3 (43%) | -87.6 (43%) | -111.0 |
| $\Delta E_{\sigma-don}^b$ | -54.9 (66%) | -66.8 (74%) | -65.3 (74%) | |
| $\Delta E_{\pi-back-don}^b$ | -19.3 (23%) | -17.8 (20%) | -17.3 (20%) | |
| $\Delta E_{residual}^b$ | -7.6 (11%) | -5.7 (6%) | -5.1 (6%) | |
| ΔE_{prep} | 1.0 | 3.8 | 3.9 | |
| ΔE_{bond}^c | -29.8 | 83.7 | -85.2 | |

^a In Klammern ist der relative Beitrag zur gesamten, attraktiven Wechselwirkung ($\Delta E_{elstat} + \Delta E_{orb}$) gegeben.

^b In Klammern ist der relative Beitrag zur Orbitalrelaxation gegeben.

^c $\Delta E_{bond} = -D_e$.

gleichbar, wobei die σ -artige Donierung von Elektronendichte des COs in Richtung der Oberfläche im Bereich von 66-74% und die Rückdonierung von der Oberfläche in ein π^* -Orbital des COs etwa 20-23% zur Orbitalrelaxation beitragen. Die starke π -Rückdonierung sollte entsprechend des Dewar-Chatt-Duncanson-Modells (vgl. Abb. 8.5) zu einer Destabilisierung der C-O-Bindung führen, wodurch die dazugehörige Schwingungsfrequenz zu niedrigeren Wellenzahlen verschoben sein sollte. Die berechnete C-O-Schwingungsfrequenz liegt hier bei 2390 cm^{-1} , was einer Verschiebung von $+274\text{ cm}^{-1}$ in Richtung höherer Schwingungszahlen entspricht.^{ix} Dieses Paradoxon hatten Szilagyí und Frenking für Hexacarbonyl-Komplexe von elektronenreichen Nebengruppenmetallen der sechsten Periode, später auch für OC-BeR-Komplexe, auf eine starke σ -Donierung vom CO zum Metall und eine relativ schwache π -Rückdonierung zurückgeführt.^[140, 157] Diese Begründung alleine hält für dieses System nicht stand, da der relative Anteil der π -Wechselwirkung sogar bei 20% liegt. Werden allerdings nicht die relativen Energiebeiträge der σ - und π -artigen NOCV Deformationsdichten verglichen, sondern deren NOCV Eigenwerte, welche der bewegten Ladung entsprechen, dann wird folgendes Verhältnis für CO/c(2×2)-TiO₂(110) erhalten: $\sum \nu(\sigma) : \sum \nu(\pi)$ entspricht 0,420e:0,297e. Dieses Verhältnis kann auch für das System CO/c(4×2)-Si(001), welches einen Verschiebung von ν_{C-O} zu geringeren Frequenzen vorweist, ermittelt werden: $\sum \nu(\sigma) : \sum \nu(\pi)$

^{ix}Schwingungsfrequenz von freiem CO, $\nu_{C-O}=2115\text{ cm}^{-1}$, mit VASP (Version 5.2.12, PAW: 350 eV, PBE-D3(BJ)) berechnet. Experimenteller Vergleichswert $\nu_{C-O,exp}=2169\text{ cm}^{-1}$ aus Referenz [129].

entspricht 1,133e:1,172e. Der Vergleich beider Systeme zeigt, dass das schwach gebundene CO auf der Rutil-Oberfläche deutlich mehr Elektronendichte doniert als es akzeptiert ganz im Gegensatz zum stark gebundenen CO auf der Silizium-Oberfläche, welches zu gleichen Teilen als Donor und als Akzeptor agiert. Somit kann sowohl die schwache Wechselwirkung des CO-Adsorbats auf der Rutil-Oberfläche als auch das Verhältnis zwischen σ -Donierung und π -Rückdonierung der NOCV Eigenwerte zur Erklärung der Verschiebung der C-O-Streckschwingung verwendet werden.

Die Ergebnisse der Bindungsanalyse zeigen weiterhin, dass die Pauli-Repulsion zwischen der Molekül-Monolage und der TiO₂-Oberfläche vom Bedeckungsgrad abhängig ist, wobei für geringe Bedeckungsgrade auch eine geringere Repulsion vorliegt. An dieser Stelle kann die Analyse des Pauli-Terms mit Hilfe der pEDANOPR detailliertere Aussagen diesbezüglich liefern. Die Ergebnisse der pEDANOPR sind in Tabelle 8.13 und in Abbildung 8.26 zusammengefasst.

Tabelle 8.13.: Ergebnisse der pEDANOPR für die CO-Adsorption auf Rutil für unterschiedliche Bedeckungsgrade Θ .

| Θ | $\frac{1}{1}$ | $\frac{1}{9}$ |
|---------------------------|---------------|---------------|
| $\Delta\tilde{E}_{Pauli}$ | 282.1 | 218.4 |
| ΔE_{σ} | 268.2 (95%) | 204.5 (94%) |
| ΔE_{π} | 12.6 (4%) | 8.4 (4%) |
| $\Delta E_{residual}$ | 1.3 (1%) | 5.5 (2%) |

Die Repulsion stammt fast ausschließlich aus der Überlappung des einsamen Elektronenpaares mit den Kristallorbitalen der Oberfläche. Dabei ist für die kleinere Superzelle der Beitrag um 64.7 kJ mol⁻¹ größer als für die (3×3)-Superzelle. Die Beiträge der π -artigen Pauli-Repulsion sind für beide Superzellen vernachlässigbar klein.

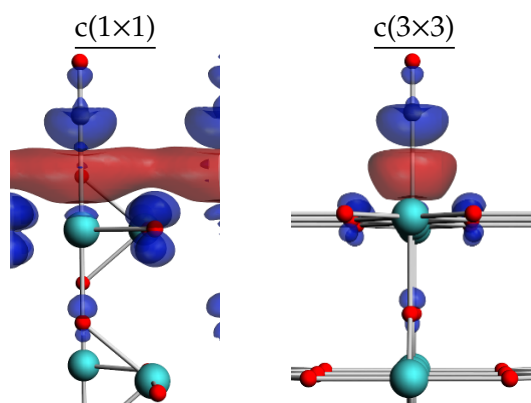


Abbildung 8.26.: Darstellung der dominantesten NOPR Deformationsdichte für die Wechselwirkung von CO auf Rutil ($c(1\times 1)$ und $c(3\times 3)$). (Konturwert: ± 0.001)

Die σ -artigen NOPR-Deformationsdichten beider Superzellen unterscheiden sich deutlich, wobei zu erkennen ist, dass die Orthogonalisierung für die (1×1)-Superzelle Elektronendichte aus einem stark delokalisierten in einen lokalisierten Zustand verschiebt, welcher sich nahe dem CO befindet. Für die (3×3)-Superzelle ist die Einschränkung der Bewegungsfreiheit der Elektronen deutlich geringer. Der Unterschied in der Delokalisierung der HOCOs des COs der (1×1)-Superzelle (vgl. Abb. 8.24) im Vergleich zu den größeren Superzellen kann somit die Bevorzugung von Superzellen mit geringerem Bedeckungsgraden erklären. Der gängigere Ansatz dieses Phänomen zu beschreiben, bezieht sich allerdings auf die Pauli-Repulsion zwischen den Molekülen, welche an der Oberfläche adsorbiert sind. Auch an dieser Stelle kann mit Hilfe der pEDANOCV beziehungsweise pEDANOPR die Wechselwirkung untersucht werden. Dabei werden von den Molekül-Monolagen Superzellen erzeugt, welche neun CO-Einheiten beinhalten. Das heißt, für die oben beschriebenen (1×1)- und (3×3)-Ansätze wird wiederum eine (3×3)-Superzelle der Adsorbate erzeugt, welche jeweils neun Moleküle enthalten. Nun kann die Wechselwirkung eines der Adsorbate mit den benachbarten acht Adsorbaten untersucht werden. Die dazugehörigen Ergebnisse der pEDANOPR sind in Tabelle 8.14 zusammengefasst.

Tabelle 8.14.: Ergebnisse der pEDANOPR für die Wechselwirkung eines COs mit acht benachbarten CO in der Adsorbat-Monolage.

| Θ | $\frac{1}{1}$ | $\frac{1}{9}^a$ |
|---|---------------|-----------------|
| ΔE_{int} | 5.4 | 0.3 |
| ΔE_{disp} | -7.3 | 0.0 |
| ΔE_{Pauli} | 29.0 | 0.6 |
| ΔE_{elstat} | -6.1 | -0.3 |
| ΔE_{orb} | -10.2 | 0.0 |
| $\Delta \tilde{E}_{Pauli}$ | 53.9 | - |
| $\Delta E_{\pi \cdots \pi}$ | 27.7 | - |
| $\Delta E_{EEP \cdots EEP}^b$ | 23.8 | - |
| $\Delta E_{residual}$ | 2.4 | - |
| $\Delta \tilde{E}_{XC}$ | -24.9 | - |
| ^a Keine NOPR-Eigenwerte größer als 1.0×10^{-4} vorhanden. | | |
| ^b EEP steht für einsames Elektronenpaar | | |

Während die Wechselwirkung innerhalb der Adsorbat-Monolage für einen Bedeckungsgrad von $1/9$ gegen Null strebt, ist bei höherer Bedeckung eine vorwiegend repulsive Wechselwirkung vorhanden. Diese wird von zwei Beiträgen, zwischen π -Bindungen und zwischen einsamen Elektronenpaaren unterschiedlicher CO-Moleküle, dominiert. Die dazugehörigen NOPR Deformationsdichten sind in Abbildung 8.27 angegeben.

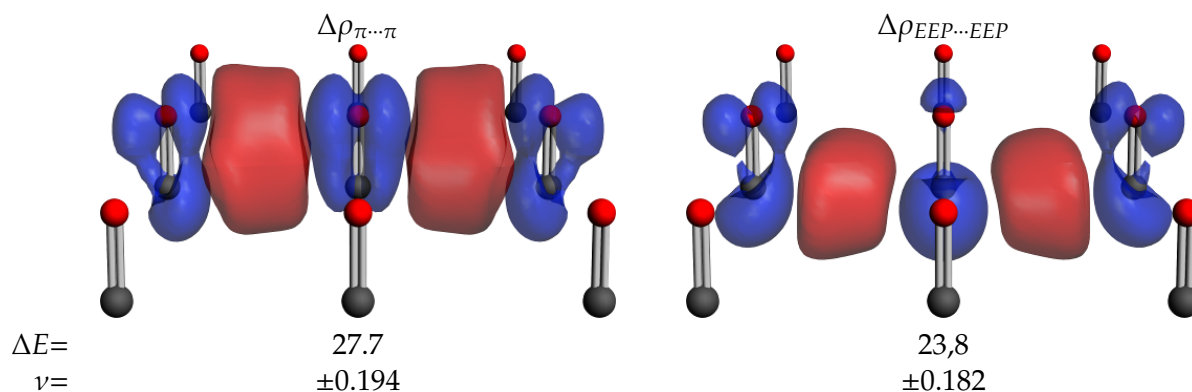


Abbildung 8.27.: Darstellung ausgewählter NOPR Deformationsdichten, welche die repulsiven Wechselwirkungen innerhalb der Adsorbat-Monolage des COs repäsentieren. (Kontourwert: ± 0.0001 ; EEP: einsames Elektronenpaar)

Werden zusätzlich zum Pauli-Term auch die nicht-repulsiven Terme aus Tabelle 8.14 einbezogen, dann ist die Abstoßung zwischen den Adsorbaten bei hoher Bedeckung lediglich 5.4 kJ mol^{-1} . Wird dies in Relation zur Adsorbat-Oberflächen-Repulsion gesetzt, dann scheint die Bevorzugung geringerer Bedeckungsgrade stärker durch letzteren Beitrag bestimmt. An dieser Stelle bietet die pEDANOPR einen neuen Einblick in die Bindungswechselwirkungen zwischen Adsorbaten und Oberflächen, welcher bisher nicht zugänglich war.

8.4. Untersuchung des Einflusses der Ausbildung eines Molekulkristalls auf die N-B-Bindung des Amminboran-Komplexes

Der Donor-Akzeptor-Komplex Amminboran, welcher aus Ammoniak und Boran besteht, liegt unter Normalbedingungen als Feststoff vor. Dieser Feststoff hat eine ungewöhnlich hohe Schmelztemperatur von $97.61 \text{ }^\circ\text{C}$. Diese Eigenschaft und der hohe relative Massenanteil von Wasserstoff (19.6 %) bewirkten ein großes Interesse diese Verbindung als Wasserstoffspeicher-Material zu verwenden.^[158, 159] Interessanter aus der Perspektive der Energiedekompositionsanalyse ist allerdings die Fragestellung nach den Gründen der hohen thermischen Stabilität des Molekulkristalls und aus Sicht der pEDANOCV, welchen Einfluss die Bildung eines Molekulkristalls auf die Bindungswechselwirkungen innerhalb eines der beteiligten Moleküle hat. *Mitoraj* hat mit Hilfe des Cluster-Ansatzes die Wechselwirkung innerhalb eines Amminborans und zwischen den Amminboran-Einheiten für größer werdende Cluster untersucht und dabei Bindungsanalysen mit Hilfe der EDANOCV durchgeführt.^[160]

Zur Bindungsanalyse der inter- und intra-Amminboran-Wechselwirkung innerhalb

des Molekülkristalls wurde basierend auf den Daten von *Klooster et al.* eine Einheitszelle konstruiert, welche zwei Amminboran-Moleküle beinhaltet.^[161] Die experimentelle Struktur wurde mit Hilfe des Programms VASP (Version 5.3.5) optimiert, wobei lediglich die Atomkoordinaten relaxiert wurden ohne dabei die Zellform oder das -volumen zu verändern. Dabei wurde das Austausch-Korrelationsfunktional PBE unter Einbeziehung der semi-empirischen Dispersionskorrektur D3(BJ) von *Grimme* und als Basis die PAW-Methode verwendet, wobei Funktionen bis zu einem Energiegrenzwert von 400 eV einbezogen wurden. Der reziproke Raum wurde entsprechend des Monkhorst-Pack-Formalismus als Γ -Punkt-zentriertes (3,3,3)-Gitter genähert. Die draus resultierende Struktur ist im Anhang tabelliert. (Tab. C.38)

Durch die Packung der Moleküle wird eine Stauchung der B-N-Bindung induziert, welche sich auch auf die restliche Struktur auswirkt. (Siehe Tab. 8.15)

Tabelle 8.15.: Vergleich ausgewählter Bindungsabstände und -winkel eines Amminborans der Gasphase und in der Kristallpackung. Abstände werden in Å und Winkel in ° gegeben.

| | Gasphase ^a | Kristall ^a | Kristall ^b |
|--------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| d(B-N) | 1.655 | 1.591 | 1.58 |
| d(B-H) | 1.215 | 1.223-1.230 | 1.15-1.18 |
| d(N-H) | 1.022 | 1.028-1.034 | 0.96-1.07 |
| ∠(HBN) | 105.1 | 107.3-108.8 | 112-114 |
| ∠(HNB) | 111.2 | 111.2-112.7 | 106-111 |

^a Berechnete Werte aus dieser Arbeit.
^b Experimentelle Werte aus Ref. [161].

Die Verkürzung von Bindungsabständen in Molekülkristallen wird im allgemeinen mit Packungseffekten erklärt, wobei die Maximierung der Raumausfüllung eine kompaktere Beschreibung der Moleküle bewirkt. Dabei werden jedoch nicht alle Bindungen kürzer, die B-H- und N-H-Bindungslängen werden tendenziell länger. Dies kann damit begründet werden, dass die B-N-Bindung so kurz wird, dass sich die H-Atome abstoßen. Diese repulsive Wechselwirkung wird durch Bindungsverlängerung und Vergrößerung der N-B-H- beziehungsweise B-N-H-Winkel vermindert. Weiterhin kann davon ausgegangen werden, dass in der Kristallpackung attraktive H···H-Wechselwirkungen vorliegen, welche die strukturellen Änderungen ebenfalls beeinflussen können.

Jonas et al. haben in deren Arbeit die Kristallstruktur unter Verwendung eines Amminboran-Clusters, $(\text{H}_3\text{N-BH}_3)_n$ (mit $n=1,2,4$), genähert. Dabei konnte gezeigt werden, dass schon durch die Betrachtung des Tetramer-Clusters die Verkürzung der B-N-Bindungslänge etwa 60% des Übergangs von der Gasphasen- zur Kristallstruktur entspricht.^[162] Die B-N-Bindungsverkürzung wurde mit der starken Dipol-Dipol-

Wechselwirkung sowohl im Cluster als auch im Molekulkristall begründet.^[163]

Da die folgenden Bindungsanalysen lediglich mit der Näherung des reziproken Raums als Γ -Punkt durchgeführt werden, wurde ein Superzellen-Ansatz gewählt, welcher die optimierte Einheitszelle entlang der drei Raumrichtungen verdoppelt. Basierend auf der Struktur des relaxierten und des deformierten Amminborans wurden Bindungsanalysen für molekulare Systeme analog zum Fragmentierungsschema in Abb. 8.28-a durchgeführt. Weiterhin wurden auf Grundlage der $(2 \times 2 \times 2)$ -Superzelle des Molekulkristalls zwei Bindungsanalysen durchgeführt, wobei im ersten Fall zwei Fragmente definiert wurden, ein zentrales Amminboran umgeben von 15 anderen (abgekürzt als Inter) und im zweiten Fall wird das zentrale Amminboran zusätzlich in die zwei Grundbausteine unterteilt und die restlichen 15 anderen Amminborane (abgekürzt als Inter+Intra). Die schematische Darstellung der Fragmentierungen ist in Abb. 8.28 gegeben.

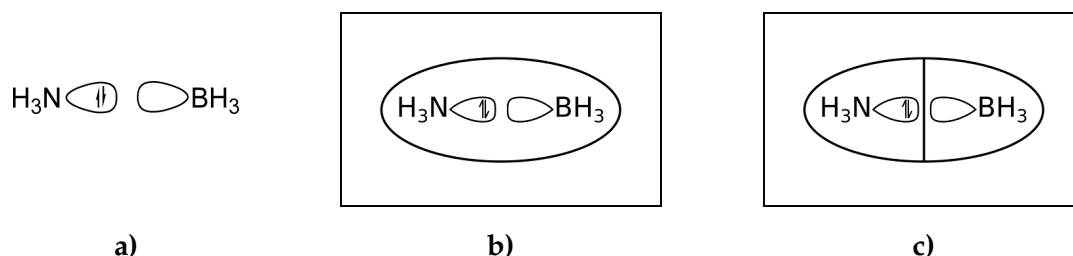


Abbildung 8.28.: Schematische Darstellung der Fragmentierung bezüglich der Bindungsanalysen des Amminboran-Moleküls (**a**) und der inter-(**b**) und (inter+intra)-Amminboran-Bindung (**c**) des Molekulkristalls.

Somit ist es möglich aus molekularer Sicht die unterschiedlichen Bindungssituationen des Amminboran-Moleküls aufgrund der Strukturänderung zu diskutieren und für den Molekulkristall zwischen inter- (Fragmentierung **b**) und intra-Fragment-Wechselwirkung (Fragmentierung **c-b**) unterscheiden zu können. Die Ergebnisse der Bindungsanalysen sind in der Tabelle 8.16 zusammengefasst.

Die Ergebnisse der Bindungsanalysen des Amminboran als Molekül in der relaxierten Gasphasen- und der deformierten Kristall-Struktur unterscheiden sich deutlich. Durch die N-B-Bindungsverkürzung werden die absoluten Beiträge der Wechselwirkungsenergie um 23.9 kJ mol^{-1} , der Pauli-Repulsion um 58.0 kJ mol^{-1} , der pseudo-klassischen, elektrostatischen Wechselwirkung um 39.8 kJ mol^{-1} und der Orbitalrelaxation 42.2 kJ mol^{-1} größer. Das relative Verhältnis der attraktiven Bindungswechselwirkungen bleibt dabei erhalten. Die größere Wechselwirkungsenergie des Amminboran in der deformierten Kristall-Struktur wird jedoch durch eine größere Präparationsenergie überkompensiert, wodurch die Gasphasen-Struktur insgesamt eine stärkere Bindungswechselwirkung vorweist. Die Unterschiede der einzelnen NOCV-Beiträge des Orbitalrelaxationsterms für die Moleküle sind in der Tabelle 8.17 zusammengefasst.

Tabelle 8.16.: Ergebnisse der pEDANOCV entsprechend der Fragmentierungsvorschläge für molekulares Amminboran und für den Molekulkristall in Abbildung 8.28.

| Fragmentierung | Molekül-Ansatz | | PBC-Ansatz | | |
|----------------------------------|----------------------|----------------------|------------|----------|--------------------------|
| | a^a | a^b | b | c | (c-b)^c |
| ΔE_{int} | -198.1 | -222.0 | -142.9 | -365.7 | -222.9 |
| ΔE_{Pauli} | 449.2 | 507.2 | 135.8 | 638.2 | 502.4 |
| ΔE_{elstat} ^d | -322.0 | -361.8 | -187.9 | -495.2 | -307.4 |
| | (50%) | (50%) | (67%) | (49%) | (42%) |
| ΔE_{orb} ^d | -325.3 | -367.5 | -90.8 | -508.7 | -417.9 |
| | (50%) | (50%) | (33%) | (51%) | (58%) |
| ΔE_{prep} | 51.9 | 79.2 | | | |
| ΔE_{bond} | -146.1 | -142.9 | | | |

^a Verwendung der berechneten Gasphasen-Struktur.

^b Verwendung der deformierten Struktur entsprechend der berechneten Kristallstruktur.

^c In der Spalte sind die Energiedifferenzen $E(\text{Inter}) - E(\text{Inter}+\text{Intra})$ dargestellt.

^d In Klammern ist der relative Anteil an der attraktiven Wechselwirkung ($\Delta E_{elstat} + \Delta E_{orb}$) gegeben.

Tabelle 8.17.: Ergebnisse der pEDANOCV entsprechend der Fragmentierungsvorschläge für relaxiertes und deformiertes Amminboran (molekular).

| | Gasphase | | Kristall | |
|-------|---------------------|---------|---------------------|---------|
| | ΔE_i^{NOCV} | ν_i | ΔE_i^{NOCV} | ν_i |
| NOCV1 | -281.6 | ±0.568 | -313.7 | ±0.574 |
| NOCV2 | -9.5 | ±0.135 | -12.6 | ±0.153 |
| NOCV3 | -9.5 | ±0.135 | -12.3 | ±0.149 |
| NOCV4 | -10.1 | ±0.097 | -11.9 | ±0.104 |
| NOCV5 | -6.8 | ±0.089 | -8.7 | ±0.099 |
| NOCV6 | -6.8 | ±0.089 | -8.7 | ±0.098 |

Die Ergebnisse der pEDANOCV zeigen, dass die Änderung des Orbitalrelaxationsterms hauptsächlich durch den ersten Beitrag beschrieben werden kann, welcher 76% des Energieunterschiedes trägt. Dieser Beitrag beschreibt die σ -Donierung von Elektronendichte des NH_3 zum BH_3 . Die restlichen Beiträge beschreiben teilweise π -artige Hyperkonjugation, welche vernachlässigbare Anteile an der Änderung von ΔE_{orb} haben.

Die inter-Fragment-Wechselwirkung (Tabelle 8.17, Spalte PBC-**b**) zwischen einem zentralen und den umgebenden Amminboranen ist geprägt von der elektrostatischen Wechselwirkungen, welche durch die partiellen Ladungen erklärt werden können. (Abb. 8.29)

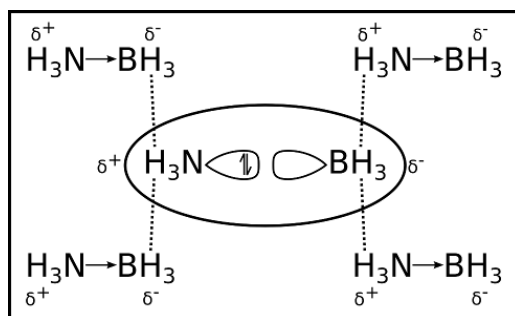


Abbildung 8.29.: Schematische Darstellung der elektrostatischen Bindungswechselwirkungen zwischen den Amminboran-Einheiten im Molekülkristall.

In dem Schema wird angedeutet, dass die H-Atome der Amminboran-Komplexe unterschiedliche Ladungen tragen, wobei am ehemaligen Ammoniak-Fragment eine partiell, positive Ladung und am ehemaligen Boran-Fragment eine partiell-negative Ladung vorliegt. Da die Amminboran-Einheiten von einer Lage zur nächsten immer so verschoben sind, dass die positiv und negativ polarisierten H-Atome sich besonders nahe kommen, stabilisiert die resultierende elektrostatische Wechselwirkung den gesamten Kristall. Der Beitrag durch die Orbitalrelaxation ist vergleichsweise nur halb so groß wie der Beitrag des Elektrostatik-Terms. Dies kann mit den großen inter-Amminboran-Abständen von 1.919 Å bis 2.216 Å erklärt werden, welche zwischen den H-Atomen unterschiedlicher Amminborane vorliegen. Dadurch werden lediglich $H \cdots H$ -Wechselwirkungen ermöglicht, welche jede separiert nur einen kleinen Beitrag zur Stabilisierung erwarten lassen. Da aber insgesamt 10 Nachbar-H-Atome alleine in diesem Abstandsbereich vorliegen, summiert sich dieser Wert zu einem signifikanten Beitrag auf. Die dazugehörigen NOCV Deformationsdichten sind in Abbildung 8.30 dargestellt.

In den NOCV Deformationsdichten ist zu erkennen, dass die B-H-Bindungen benachbarter Amminborane Elektronendichte spenden und diese durch das zentrale Amminboran weitergeleitet wird bis hin zu den N-H-Bindungen benachbarter Amminborane. Dadurch entsteht ein Elektronenfluss von elektronenreichen Gruppen (tendenziell immer im rechten Abschnitt der Abbildungen) hin zu elektronenarmen Gruppen (tendenziell immer im linken Abschnitt der Abbildungen).

Die Bindungsanalyse des Molekülkristalls mit Hilfe von drei Fragmenten beinhaltet sowohl die Ergebnisse der Inter-Amminboran- als auch der Intra-Amminboran-Wechselwirkungen. Um lediglich die Energieterme der Wechselwirkung innerhalb des zentralen Komplexes zu präsentieren, wurde die Differenz zwischen dem Inter- und dem (Inter+Intra)-Fragmentansatz ermittelt. Wird nun die Bindung des molekularen Amminborans in der Kristall-Struktur mit der Bindung des Amminborans innerhalb der Kristallstruktur verglichen, fällt auf, dass die Wechselwirkungsenergie und die Pauli-Repulsion

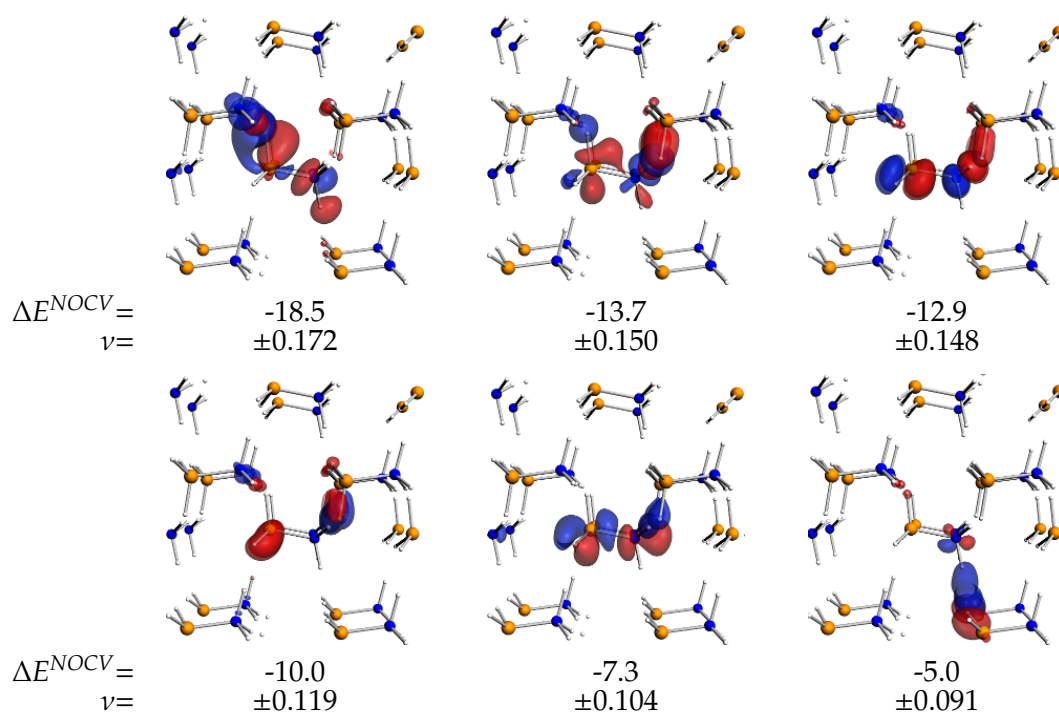


Abbildung 8.30.: Darstellung ausgewählter NOCV Deformationsdichten des Amminboran-Molekulkristalls entsprechend der Fragmentierung **b** in Abbildung 8.28. (Konturwert: ± 0.0005)

beinahe identisch sind. Aber für die Orbitalrelaxation und die pseudo-klassische, elektrostatische Wechselwirkung kommt es zu deutlichen Differenzen. Dabei ist die Donor-Akzeptor-Bindung im Molekulkristall kovalenter mit einem relativen Anteil von 58% zur gesamten, attraktiven Wechselwirkung. Für den molekularen Fall beträgt der Anteil lediglich 50%. Dieses Phänomen kann damit erklärt werden, dass das Boran-Fragment in Nachbarschaft elektronenarmer Gruppen und das Ammoniak-Fragment in Nachbarschaft elektronenreicher Gruppe liegt, wodurch die Donorierung von Ladung entlang eines noch stärkeren Gradienten verläuft. Durch die Amminborane in der Nachbarschaft wird also das Ammoniak-Fragment, welches sein einsames Elektronenpaar spendet, mit ausreichend Elektronendichte stabilisiert und das Boran-Fragment, welches nur ein begrenztes Potential aufweist überschüssige Ladung zu stabilisieren, kann diese an die Ammoniak-Gruppen in Nachbarschaft weiterleiten. Ein Hinweis auf diese These können die dazugehörigen NOCV Deformationsdichten in Abbildung 8.31 liefern.

Im Gegensatz zu den pEDA-Termen können die Beiträge der pEDANOCV nicht von der Inter-Amminboran-Wechselwirkung bereinigt werden. Die resultierenden Terme sind also bezüglich der Intra-Amminboran-Wechselwirkung als zu groß anzunehmen. Der größte Beitrag zum Orbitalrelaxationsterm kommt von der σ -artigen Donierung vom Ammoniak-zum Boran-Fragment. Dabei ist zu erkennen, dass diese NOCV Deformationsdichte auf den

II. Erweiterung des EDANOCV Schemas zur Analyse periodischer Systeme

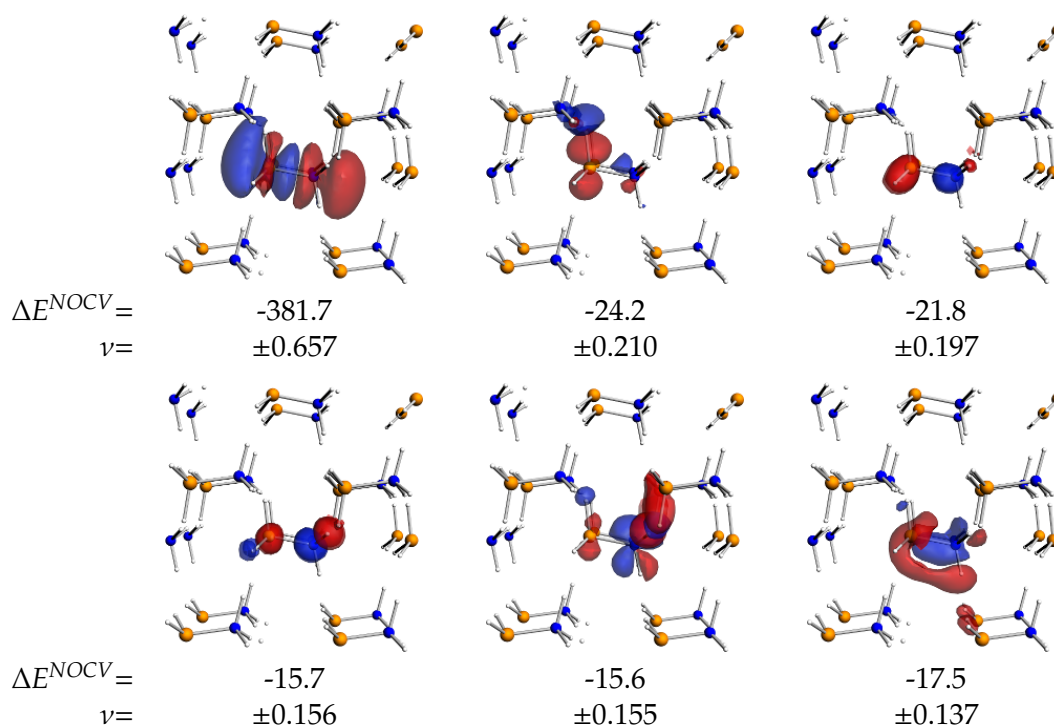


Abbildung 8.31.: Darstellung ausgewählter NOCV Deformationsdichten des Amminboran-Molekülkristalls entsprechend der Fragmentierung **c** in Abbildung 8.28. (Konturnwert: ± 0.001)

Rückseiten der besagten Fragmente in Richtung der Nachbarn zeigt, welche zum einen den Ladungstransfer unterstützen und die entstehende Ladungsverschiebung stabilisieren.

Sollen die pEDANOCV Ergebnissen mit den Ergebnissen der Cluster-Studie aus Referenz [160] verglichen werden, ist anzunehmen, dass für den größten Cluster die beste Übereinstimmung vorliegt. Der größte Cluster aus der Publikation von *Mitoraj* repräsentiert ein Nonamer des Amminboran, wobei eine zentrale Einheit von acht weiteren Einheiten umgeben ist. Die Struktur des Nonamers wurde der Kristallstruktur entnommen und anschließend auf dem Niveau DZP//BP86 relaxiert. Dabei ist die N-B-Bindung des zentralen Amminborans um 0.042 Å im Vergleich zur Kristallstruktur elongiert. Die inter-Amminabstände können mit Hilfe der kürzesten H-H-Abstände des zentralen Amminborans zu seinen Nachbarn verdeutlicht werden, welche im Bereich von 2.02 Å bis 2.21 Å liegen. Im Vergleich zu jener Struktur, welche für die pEDANOCV verwendet wurde, sind die Bindungsabstände deutlich verlängert und somit ist die Packung mit Hilfe des Cluster-Ansatzes weniger dicht beschrieben. Ein weiterer Cluster aus Referenz [160], welcher ebenfalls zum Vergleich herangezogen werden soll, ist der Tetramer-Cluster. Dieser überschätzt die N-B-Bindungslänge im Vergleich zu den experimentellen Daten nur noch um 0.019 Å. Allerdings wird für diesen Cluster die Packung zu dicht beschrieben, da hier die H-H-Bindungsabstände nur noch im Bereich von 1.82 Å bis 1.92 Å liegen.

Werden die Ergebnisse der pEDANOCV in Relation zu den Cluster-Ansatz-Ergebnissen der EDANOCV gesetzt (Tab. 8.18), kann für den Tetramer-Cluster eine passable Übereinstimmung erhalten werden, obwohl dieser Cluster die Bindungssituationen der Kristallstruktur vergleichsweise schlecht repräsentiert. Die Ergebnisse der EDANOCV für den Nonamer-Cluster hingegen unterscheiden sich drastisch von denen der pEDANOCV, obwohl die Kristallstruktur besser repräsentiert sein sollte.

Tabelle 8.18.: Ergebnisse der EDANOCV für Amminborane repräsentiert als Cluster (Tetramer), welche der Referenz [160] wurden. (BP86/DZP)

| | Tetramer-Cluster | | | Nonamer-Cluster | | |
|-----------------------|------------------|-------------|--------|-----------------|-------------|--------|
| | Inter | Inter+Intra | Intra | Inter | Inter+Intra | Intra |
| ΔE_{int} | -159.0 | -373.2 | -214.2 | -21.4 | -218.5 | -197.1 |
| ΔE_{Pauli} | 164.4 | 653.0 | 488.6 | 133.1 | 614.5 | 481.4 |
| ΔE_{elstat}^a | -207.5 | -500.8 | -293.3 | -81.2 | -422.8 | -341.6 |
| | (64%) | (49%) | (41%) | (53%) | (51%) | (50%) |
| ΔE_{orb}^a | -115.9 | -531.4 | -415.5 | -73.3 | -410.2 | -336.9 |
| | (36%) | (51%) | (59%) | (47%) | (49%) | (50%) |

| (2×2×2)-Superzelle - PBC | | | |
|--------------------------|--------|-------------|--------|
| | Inter | Inter+Intra | Intra |
| ΔE_{int} | -142.9 | -365.7 | -222.9 |
| ΔE_{Pauli} | 135.8 | 638.2 | 502.4 |
| ΔE_{elstat}^a | -187.9 | -495.2 | -307.4 |
| | (67%) | (49%) | (42%) |
| ΔE_{orb}^a | -90.8 | -508.7 | -417.9 |
| | (33%) | (51%) | (58%) |

^a In Klammern ist der relative Anteil an der attraktiven Wechselwirkung ($\Delta E_{elstat} + \Delta E_{orb}$) gegeben.

Dieses Paradoxon zeigt die größte Schwachstelle des Cluster-Ansatzes zur Repräsentation von Kristallstrukturen auf: Die Vergrößerung des Clusters muss nicht notwendigerweise die daraus resultierenden Ergebnisse vergleichbarer mit Ergebnissen von PBC-Rechnungen machen. Besonders auffällig ist dabei, dass die Wechselwirkungsenergie für die (Inter+Intra)-Fragmentierung des Nonamers beinahe Null ist. Dies wiederum würde bedeuten, dass die Stabilität des Kristalls gering sein sollte, was den experimentellen Daten des Amminborans widersprechen würde.

Jedoch sind nicht nur die Cluster-Ansatz-Ergebnisse fehlerbehaftet sondern auch die Ergebnisse der pEDANOCV. Ein Indiz dafür ist die Diskrepanz der berechneten TS-Energie der Orbitalrelaxation im Vergleich zur simplen Energiedifferenz zwischen dem intermediären und dem relaxierten Zustand. Dabei kommt es für die Inter-Fragmentierung zu einer

II. Erweiterung des EDANOCV Schemas zur Analyse periodischer Systeme

Differenz von 12.8 kJ mol^{-1} und für die (Inter+Intra)-Fragmentierung zu einer Differenz von 15.1 kJ mol^{-1} . Da die TS-Methode, mit Ausnahme von numerischen Fehlern, eine exakte Energiedifferenz liefert, kann davon ausgegangen werden, dass der verwendete Basissatz, in diesem Fall der TZ2P-BS, zu klein ist um die diffuse Wechselwirkung zwischen den Amminboran-Komplexen zu beschreiben. Der Wechsel zu größeren Basissätzen ist allerdings auf Grund von numerischer Instabilität des Programms nicht möglich.

Zusammenfassend kam *Mitoraj* zu dem Ergebnis, dass die separierte B-N-Bindung im Molekulkristall um 27.2 kJ mol^{-1} , die Gesamt-Orbitalrelaxation um 73.2 kJ mol^{-1} und die pseudo-klassische, elektrostatische Wechselwirkung um 81.2 kJ mol^{-1} verstärkt wird. Qualitativ erreicht die pEDANOCV die selben Ergebnisse, allerdings fallen die Beiträge quantitativ deutlich größer aus: die separierte B-N-Bindung wird im Molekulkristall um $100.1 \text{ kJ mol}^{-1}$, die Gesamt-Orbitalrelaxation um 90.8 kJ mol^{-1} und die pseudo-klassische, elektrostatische Wechselwirkung um $187.9 \text{ kJ mol}^{-1}$ verstärkt. Diese drastischen Unterschiede zwischen den Ergebnissen der pEDANOCV und der EDANOCV sind auf die Verwendung von Clustern zur Beschreibung von ausgedehnten Systemen zurückzuführen und verdeutlichen, dass die Verwendung eines periodischen Potentials zur Durchführung der Bindungsanalyse unumgänglich ist.

9. Zusammenfassung

Mit Hilfe der pEDA ist es nun möglich für ein- bis dreidimensionale Systeme, welche mit dem PBC-Ansatz berechnet werden, die Wechselwirkungsenergie in Anteile der Pauli-Repulsion, der pseudo-klassischen, elektrostatischen Wechselwirkung, der Dispersionswechselwirkung und der Orbitalrelaxation zu zerlegen. Somit kann für derartige Systeme eine analoge Diskussion der Bindungsverhältnisse zwischen Fragmenten durchgeführt werden, wie es bereits für Moleküle mit Hilfe der EDA möglich war.

Die neue Methode wurde sowohl an molekularen als auch ausgedehnten Systemen bezüglich der Konvergenz bei wechselnden Basissätzen, Nutzung der FC-Näherung und Änderung des Integrationsgrids getestet. Dadurch konnte ein Standardniveau formuliert werden, TZ2P Basissatz mit FC-Näherung und Acc-Parameter 5, welches als Ausgangspunkt folgender Berechnungen dient. Für ausgedehnte Systeme muss ebenfalls die Genauigkeit der Beschreibung des reziproken Raums beachtet werden. Hier wird vorgeschlagen für jede Verbindung eine Konvergenzstudie diesbezüglich durchzuführen.

Für Verbindungen, welche hinreichend durch den Γ -Punkt des reziproken Raums beschrieben werden, kann die ebenfalls neu erarbeitete pEDANOCV-Methode verwendet werden. Diese erlaubt die Deformationsdichte, welche den intermediären und den relaxierten Zustand verbindet, in die Anteile der NOCV Deformationsdichten zu zerlegen. Mit Hilfe der TS-Methode ist es zudem möglich diesen NOCV Beiträgen auch einen Energiewert zu geben, wobei die Summe aller Energiewerte dem Orbitalrelaxationsterm entspricht. Als Erweiterung zur Methode für Moleküle ist nun auch die Zerlegung der NOCV Energiebeiträge in die Anteile der kinetischen und potentiellen Energie möglich.

Zusätzlich zur Analyse des Orbitalrelaxationsterms ist die Zerlegung jenes Anteils der Pauli-Repulsion, welcher mit Hilfe der TS-Methode berechnet werden kann, implementiert worden. Diese Methode soll als pEDANOPR bezeichnet werden. Somit ist eine Diskussion der einzelnen Beiträge der Pauli-Repulsion möglich, wodurch die Diskussion der Bindungsbildung komplettiert wird. Allerdings ist dies ausschließlich für Basissätze ohne FC-Näherung möglich.

Die pEDA, die pEDANOCV und die pEDANOPR basieren auf relaxierten, Spin-unbeschränkten Fragmentwellenfunktionen. Dies ist ein Vorteil der neuen Methoden gegenüber der derzeitigen Implementation der EDA, welche auf unrelaxierten, Spin-

II. Erweiterung des EDANOCV Schemas zur Analyse periodischer Systeme

unbeschränkten Fragmentwellenfunktionen beruht. Die Definition von expliziten Spin-Zuständen ist zur Zeit nur möglich, wenn der reziproke Raum alleine durch den Γ -Punkt genähert wird.

Zur Validierung der Ergebnisse wurden Vergleiche für molekulare und ausgedehnte Verbindungen mit bereits etablierten Methoden, z.B. der EDA, der EDANOCV, der CSOV und der Philipsen-EDA, durchgeführt. Dabei wurde eine gute Übereinstimmung der Ergebnisse dokumentiert. Wird allerdings der Cluster-Ansatz zur Beschreibung periodischer Systeme gewählt, konnte gezeigt werden, dass sowohl qualitative als auch quantitative Unterschiede zu den neuen Bindungsanalysemethoden für PBC-Ansätze bestehen. Diese Diskrepanzen können häufig auf die Beschränkung periodischer Strukturen auf Cluster geringer Größe zurückgeführt werden. Weiterhin konnte gezeigt werden, dass auch eine sukzessive Vergrößerung des Cluster nicht zu den Ergebnissen des PBC-Ansatzes führen müssen.

Für ausgewählte Systeme wurden Konzepte der chemischen Bindung, wie zum Beispiel das Dewar-Chatt-Duncanson-Modell, Hyperkonjugation oder Spacer separierte Donor-Akzeptor-Wechselwirkungen, auch für ausgedehnte Verbindungen erfolgreich angewandt. Somit konnte auch gezeigt werden, dass die Verschiebung der C-O-Streckschwingung eines adsorbierten CO auf einer Silizium- und einer Rutil-Oberfläche auf der π -Rückdonierungsfähigkeit der jeweiligen Oberfläche beruht.

Ausblick Durch die Analyse unterschiedlicher Sauerstoff-Donor-Verbindungen an Silizium-Oberflächen wurden einige Probleme der derzeitigen Implementation der pEDANOCV und pEDANOPR offenbart. Dabei sei auf die Vermischung verschiedener chemischer Bindungsbeiträge in einer NOCV Deformationsdichte verwiesen. Eine Lösung dieses Problems, welches auch für die EDANOCV besteht, ist bisher noch nicht vorhanden. Es sei lediglich darauf verwiesen, dass die Wahl von intrinsisch delokalisierten, orthogonalisierten Fragmentorbitalen als Basis der NOCV Orbitale eine der möglichen Quellen dieses Problems ist. Weiterhin sei auf die Schwächen des Dispersionsbeitrags verwiesen. Da dieser auf der Basis der semi-empirischen Methode von *Grimme* implementiert ist, wird vermutlich nach einer physikalisch und mathematisch besseren Methode zur Berechnung der Dispersionswechselwirkung zwischen Fragmenten gefragt werden. Hier bietet der Elektronendichte-basierte, störungstheoretische Ansatz von *Guides et al.* eine Möglichkeit explizit die Dispersionswechselwirkung zwischen Fragmenten berechnen zu können.^[164]

Um den Anwendungsbereich der pEDANOCV und der pEDANOPR auf metallische Systeme ausweiten zu können, ist eine genauere Beschreibung des reziproken Raums notwendig. Die Einbeziehung von weiteren \mathbf{k} -Punkten ist methodisch einfach, allerdings erwachsen daraus neue Probleme. Es ist anzunehmen, dass an allen \mathbf{k} -Punkten einige nicht

zu vernachlässigende NOCV/NOPR Deformationsdichten existieren. Daraus resultiert unter Umständen eine Vervielfachung der zu diskutierenden Ergebnisse, wodurch die Attraktivität der Methode, nämlich die Verdeutlichung einiger wichtiger Beiträge, verloren geht. Weiterhin basiert die NOCV- und die NOPR-Methode darauf, dass die Besetzungszahlen oder allgemein die Anzahl der Elektronen im System am Anfang und am Ende identisch sind. Dadurch wird die Paarung der NOCV Eigenwerte erst ermöglicht. Für metallische Systeme muss diese Restriktion auch gültig sein, allerdings nicht für jeden einzelnen k -Punkt. Diese können ihre Besetzungszahlen vom intermediären hin zum relaxierten Zustand ändern, wodurch die Paarung der NOCVs an einzelnen k -Punkten nicht mehr gewährleistet wäre. An dieser Stelle ist ein Schema notwendig, welches die k -Punkte untereinander verbindet um doch die NOCV-Paarung zu erreichen. Ein möglicher Ansatz wäre die Projektion der Dichte- und Fock-Matrizen aus dem reziproken in den Real-Raum.ⁱ Somit wären alle Besetzungsänderung innerhalb einer „Super“-Matrix und das Probleme wäre umgangen.

Im Vergleich zur EDANOCV fehlen einige Details, wie zum Beispiel die Angabe der Beiträge der Fragmentorbitale an den NOCV Orbitalen beziehungsweise Deformationsdichten, welche wiederum in die Anteile der Atomorbitale zerlegt werden können. Letzterer Punkt ist zwar unabhängig von der EDANOCV, aber liefert im Hinblick auf die Grenzorbitalanalyse die Möglichkeit den Anteil von s-, p- oder d-Orbitalen diskutieren zu können. Entsprechend der Publikation von *Mitoraj* über den Amminboran-Molekülkristall^[68] gibt es auch die Möglichkeit den Beitrag der pseudo-klassischen, elektrostatischen Wechselwirkung in Fragmentpaare zu untergliedern, wodurch die explizite Coulomb-Wechselwirkung zwischen ausgewählten Fragmenten diskutiert werden kann. Auch dies ist noch nicht in der Implementation der pEDA eingearbeitet.

ⁱAnalog zu dem Schema von *Dunnington* und *Schmidt*, welche die NBO für PBC-Rechnungen erarbeitet haben.^[11]

Literatur

- ¹K. Fukui, T. Yonezawa und H. Shingu, „A molecular orbital theory of reactivity in aromatic hydrocarbons“, J. Chem. Phys. **20**, 722–725 (1952).
- ²F. Hund, „Zur Frage der chemischen Bindung“, Zeitschrift für Phys. **73**, 1–30 (1932).
- ³S. F. Boys, „Electronic wave functions. I. A general method of calculation for the stationary states of any molecular system“, Proc. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci. **200**, 542–554 (1950).
- ⁴J. Pipek und P. G. Mezey, „A fast intrinsic localization procedure applicable for ab initio and semiempirical linear combination of atomic orbital wave functions“, J. Chem. Phys. **90**, 4916 (1989).
- ⁵C. Edmiston und K. Ruedenberg, „Localized atomic and molecular orbitals“, Rev. Mod. Phys. **35**, 457–464 (1963).
- ⁶C. Edmiston und K. Ruedenberg, „Localized atomic and molecular orbitals. II“, J. Chem. Phys. **43**, S97 (1965).
- ⁷J. P. Foster und F. Weinhold, „Natural hybrid orbitals“, J. Am. Chem. Soc. **102**, 7211–7218 (1980).
- ⁸A. E. Reed, R. B. Weinstock und F. Weinhold, „Natural population analysis“, J. Chem. Phys. **83**, 735 (1985).
- ⁹A. E. Reed, L. A. Curtiss und F. Weinhold, „Intermolecular interactions from a natural bond orbital, donor-acceptor viewpoint“, Chem. Rev. **88**, 899–926 (1988).
- ¹⁰D. Y. Zubarev und A. I. Boldyrev, „Developing paradigms of chemical bonding: Adaptive natural density partitioning.“, Phys. Chem. Chem. Phys. **10**, 5207–5217 (2008).
- ¹¹B. D. Dunnington und J. R. Schmidt, „Generalization of natural bond orbital analysis to periodic systems: Applications to solids and surfaces via plane-wave density functional theory“, J. Chem. Theory Comput. **8**, 1902–1911 (2012).
- ¹²T. R. Galeev, B. D. Dunnington, J. R. Schmidt und A. I. Boldyrev, „Solid state adaptive natural density partitioning: A tool for deciphering multi-center bonding in periodic systems.“, Phys. Chem. Chem. Phys. **15**, 5022–9 (2013).

- ¹³G. Wannier, „The structure of electronic excitation levels in insulating crystals“, *Phys. Rev.* **52**, 191–197 (1937).
- ¹⁴A. D. Becke und K. E. Edgecombe, „A simple measure of electron localization in atomic and molecular systems“, *J. Chem. Phys.* **92**, 5397 (1990).
- ¹⁵R. F. Nalewajski und J. Mrozek, „Modified valence indices from the two-particle density matrix“, *Int. J. Quantum Chem.* **51**, 187–200 (1994).
- ¹⁶R. F. Nalewajski, S. J. Formosinho, A. J. C. Varandas und J. Mrozek, „Quantum mechanical valence study of a bond-breaking-bond-forming process in triatomic systems“, *Int. J. Quantum Chem.* **52**, 1153–1176 (1994).
- ¹⁷R. F. Nalewajski, J. Mrozek und G. Mazur, „Quantum chemical valence indices from the one-determinantal difference approach“, *Can. J. Chem.* **74**, 1121–1130 (1996).
- ¹⁸R. F. Nalewajski, J. Mrozek und A. Michalak, „Two-electron valence indices from the Kohn-Sham orbitals“, *Int. J. Quantum Chem.* **61**, 589–601 (1997).
- ¹⁹M. Mitoraj und A. Michalak, „Natural orbitals for chemical valence as descriptors of chemical bonding in transition metal complexes.“, *J. Mol. Model.* **13**, 347–55 (2007).
- ²⁰R. F. W. Bader, „Atoms in molecules“, *Acc. Chem. Res.* **18**, 9–15 (1985).
- ²¹R. F. W. Bader, M. T. Carroll, J. R. Cheeseman und C. Chang, „Properties of atoms in molecules: Atomic volumes“, *J. Am. Chem. Soc.* **109**, 7968–7979 (1987).
- ²²R. F. W. Bader, A. Larouche, C. Gatti, M. T. Carroll, P. J. MacDougall und K. B. Wiberg, „Properties of atoms in molecules: Dipole moments and transferability of properties“, *J. Chem. Phys.* **87**, 1142 (1987).
- ²³R. F. W. Bader und C. Chang, „Properties of atoms in molecules: Electrophilic aromatic substitution“, *J. Phys. Chem.* **93**, 2946–2956 (1989).
- ²⁴R. F. W. Bader und C. Chang, „Properties of atoms in molecules: Energetics of electrophilic aromatic substitution“, *J. Phys. Chem.* **93**, 5095–5107 (1989).
- ²⁵K. E. Laidig und R. F. W. Bader, „Properties of atoms in molecules: Atomic polarizabilities“, *J. Chem. Phys.* **93**, 7213 (1990).
- ²⁶R. F. W. Bader und D. A. Legare, „Properties of atoms in molecules: Structures and reactivities of boranes and carboranes“, *Can. J. Chem.* **70**, 657–676 (1992).
- ²⁷R. F. W. Bader, T. A. Keith, K. M. Gough und K. E. Laidig, „Properties of atoms in molecules: Additivity and transferability of group polarizabilities“, *Mol. Phys.* **75**, 1167–1189 (1992).
- ²⁸R. F. W. Bader und T. A. Keith, „Properties of atoms in molecules: Magnetic susceptibilities“, *J. Chem. Phys.* **99**, 3683 (1993).

- ²⁹T. A. Keith und R. F. W. Bader, „Properties of atoms in molecules: Nuclear magnetic shielding“, *Can. J. Chem.* **74**, 185–200 (1996).
- ³⁰R. F. W. Bader und D. Bayles, „Properties of atoms in molecules: Group additivity“, *J. Phys. Chem. A* **104**, 5579–5589 (2000).
- ³¹R. F. W. Bader und D.-C. Fang, „Properties of atoms in molecules: Caged atoms and the Ehrenfest force“, *J. Chem. Theory Comput.* **1**, 403–414 (2005).
- ³²R. S. Mulliken, „Electronic population analysis on LCAO-MO molecular wave functions. I“, *J. Chem. Phys.* **23**, 1833 (1955).
- ³³R. S. Mulliken, „Electronic population analysis on LCAO-MO molecular wave functions. IV. Bonding and antibonding in LCAO and Valence-Bond theories“, *J. Chem. Phys.* **23**, 2343 (1955).
- ³⁴T. Hughbanks und R. Hoffmann, „Trans-edge-sharing molybdenum octahedra: Metal-metal bonding in extended systems“, *J. Am. Chem. Soc.* **105**, 3528–3537 (1983).
- ³⁵R. Dronskowski und P. E. Bloechl, „Crystal orbital Hamilton populations (COHP): Energy-resolved visualization of chemical bonding in solids based on density-functional calculations“, *J. Phys. Chem.* **97**, 8617–8624 (1993).
- ³⁶V. L. Deringer, A. L. Tchougréeff und R. Dronskowski, „Crystal orbital Hamilton population (COHP) analysis as projected from plane-wave basis sets.“, *J. Phys. Chem. A* **115**, 5461–6 (2011).
- ³⁷S. Maintz, V. L. Deringer, A. L. Tchougréeff und R. Dronskowski, „Analytic projection from plane-wave and PAW wavefunctions and application to chemical-bonding analysis in solids.“, *J. Comput. Chem.* **34**, 2557–67 (2013).
- ³⁸V. L. Deringer und R. Dronskowski, „Pauling’s third rule beyond the bulk: Chemical bonding at quartz-type GeO₂ surfaces“, *Chem. Sci.* **5**, 894 (2014).
- ³⁹B. Jeziorski, K. Szalewicz und G. Chalasinski, „Symmetry forcing and convergence properties of perturbation expansions for molecular interaction energies“, *Int. J. Quantum Chem.* **14**, 271–287 (1978).
- ⁴⁰B. Jeziorski, R. Moszynski und K. Szalewicz, „Perturbation theory approach to intermolecular potential energy surfaces of van der Waals complexes“, *Chem. Rev.* **94**, 1887–1930 (1994).
- ⁴¹H. L. Williams und C. F. Chabalowski, „Using Kohn-Sham orbitals in symmetry-adapted perturbation theory to investigate intermolecular interactions“, *J. Phys. Chem. A* **105**, 646–659 (2001).

- ⁴²A. Hesselmann, G. Jansen und M. Schütz, „Density-functional theory-symmetry-adapted intermolecular perturbation theory with density fitting: A new efficient method to study intermolecular interaction energies.“, *J. Chem. Phys.* **122**, 14103 (2005).
- ⁴³K. Morokuma, „Molecular orbital studies of hydrogen bonds. III. C=O...H-O hydrogen bond in H₂CO...H₂O and H₂CO...2H₂O“, *J. Chem. Phys.* **55**, 1236–1244 (1971).
- ⁴⁴K. Kitaura und K. Morokuma, „A new energy decomposition scheme for molecular interactions within the Hartree-Fock approximation“, *Int. J. Quantum Chem.* **10**, 325–340 (1976).
- ⁴⁵P. S. Bagus, K. Hermann und C. W. Bauschlicher, „A new analysis of charge transfer and polarization for ligand–metal bonding: Model studies of Al₄CO and Al₄NH₃“, *J. Chem. Phys.* **80**, 4378 (1984).
- ⁴⁶C. W. Bauschlicher, „On the uniqueness of the constrained space orbital variation (CSOV) technique“, *Chem. Phys.* **106**, 391–398 (1986).
- ⁴⁷W. J. Stevens und W. H. Fink, „Frozen fragment reduced variational space analysis of hydrogen bonding interactions. Application to the water dimer“, *Chem. Phys. Lett.* **139**, 15–22 (1987).
- ⁴⁸S. Boys und F. Bernardi, „The calculation of small molecular interactions by the differences of separate total energies. Some procedures with reduced errors“, *Mol. Phys.* **19**, 553–566 (1970).
- ⁴⁹E. D. Glendening und A. Streitwieser, „Natural energy decomposition analysis: An energy partitioning procedure for molecular interactions with application to weak hydrogen bonding, strong ionic, and moderate donor–acceptor interactions“, *J. Chem. Phys.* **100**, 2900 (1994).
- ⁵⁰E. D. Glendening, „Natural energy decomposition analysis: Explicit evaluation of electrostatic and polarization effects with application to aqueous clusters of alkali metal cations and neutrals“, *J. Am. Chem. Soc.* **118**, 2473–2482 (1996).
- ⁵¹G. K. Schenter und E. D. Glendening, „Natural energy decomposition analysis: The linear response electrical self energy“, *J. Phys. Chem.* **100**, 17152–17156 (1996).
- ⁵²E. D. Glendening, „Natural energy decomposition analysis: Extension to density functional methods and analysis of cooperative effects in water clusters.“, *J. Phys. Chem. A* **109**, 11936–40 (2005).
- ⁵³Y. Mo und S. D. Peyerimhoff, „Theoretical analysis of electronic delocalization“, *J. Chem. Phys.* **109**, 1687 (1998).

- ⁵⁴Y. Mo, J. Gao und S. D. Peyerimhoff, „Energy decomposition analysis of intermolecular interactions using a block-localized wave function approach“, *J. Chem. Phys.* **112**, 5530 (2000).
- ⁵⁵Y. Mo, P. Bao und J. Gao, „Energy decomposition analysis based on a block-localized wavefunction and multistate density functional theory.“, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **13**, 6760–75 (2011).
- ⁵⁶R. Z. Khaliullin, M. Head-Gordon und A. T. Bell, „An efficient self-consistent field method for large systems of weakly interacting components.“, *J. Chem. Phys.* **124**, 204105 (2006).
- ⁵⁷R. Z. Khaliullin, E. A. Cobar, R. C. Lochan, A. T. Bell und M. Head-Gordon, „Unravelling the origin of intermolecular interactions using absolutely localized molecular orbitals.“, *J. Phys. Chem. A* **111**, 8753–65 (2007).
- ⁵⁸R. Z. Khaliullin, A. T. Bell und M. Head-Gordon, „Analysis of charge transfer effects in molecular complexes based on absolutely localized molecular orbitals.“, *J. Chem. Phys.* **128**, 184112 (2008).
- ⁵⁹R. J. Azar und M. Head-Gordon, „An energy decomposition analysis for intermolecular interactions from an absolutely localized molecular orbital reference at the coupled-cluster singles and doubles level.“, *J. Chem. Phys.* **136**, 024103 (2012).
- ⁶⁰P. R. Horn, E. J. Sundstrom, T. A. Baker und M. Head-Gordon, „Unrestricted absolutely localized molecular orbitals for energy decomposition analysis: Theory and applications to intermolecular interactions involving radicals.“, *J. Chem. Phys.* **138**, 134119 (2013).
- ⁶¹P. Su und H. Li, „Energy decomposition analysis of covalent bonds and intermolecular interactions.“, *J. Chem. Phys.* **131**, 014102 (2009).
- ⁶²P. Su, Z. Jiang, Z. Chen und W. Wu, „Energy decomposition scheme based on the generalized Kohn-Sham scheme.“, *J. Phys. Chem. A* **118**, 2531–42 (2014).
- ⁶³S. Grimme, „Semiempirical GGA-type density functional constructed with a long-range dispersion correction“, *J. Comput. Chem.* **27**, 1787–1799 (2006).
- ⁶⁴S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich und H. Krieg, „A consistent and accurate ab initio parametrization of density functional dispersion correction (DFT-D) for the 94 elements H-Pu“, *J. Chem. Phys.* **132**, 154104 (2010).
- ⁶⁵S. Grimme, S. Ehrlich und L. Goerigk, „Effect of the damping function in dispersion corrected density functional theory“, *J. Comput. Chem.* **32**, 1456–1465 (2011).
- ⁶⁶A. D. Becke und E. R. Johnson, „A density-functional model of the dispersion interaction“, *J. Chem. Phys.* **123**, 154101 (2005).

- ⁶⁷S. N. Steinmann, C. Corminboeuf, W. Wu und Y. Mo, „Dispersion-corrected energy decomposition analysis for intermolecular interactions based on the BLW and dDXDM methods“, J. Phys. Chem. A **115**, 5467–5477 (2011).
- ⁶⁸M. P. Mitoraj, A. Michalak und T. Ziegler, „A combined charge and energy decomposition scheme for bond analysis“, J. Chem. Theory Comput. **5**, 962–975 (2009).
- ⁶⁹P. H. T. Philipsen und E. J. Baerends, „Role of the Fermi surface in adsorbate-metal interactions: An energy decomposition analysis.“, J. Phys. Chem. B **110**, 12470–9 (2006).
- ⁷⁰N. Cruz Hernández, C. M. Zicovich-Wilson und J. F. Sanz, „The constrained space orbital variation analysis for periodic ab initio calculations.“, J. Chem. Phys. **124**, 194105 (2006).
- ⁷¹A. Szabo und N. S. Ostlund, *Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory* (Dover Publications, Inc., Mineola, New York, 1996).
- ⁷²F. Jensen, *Introduction to Computational Chemistry*, 2. Edition (John Wiley & Sons Ltd., Chichester, West Sussex, England, 2007).
- ⁷³C. J. Cramer, *Essentials of Computational Chemistry: Theories and Models* (John Wiley & Sons Ltd., Chichester, West Sussex, England, 2002).
- ⁷⁴R. M. Martin, *Electronic Structure: Basic Theory and Practical Methods* (2004).
- ⁷⁵C. Kittel, *Einführung in die Festkörperphysik*, 7., überar (R. Oldenburg Verlag, München, 1988).
- ⁷⁶W. Koch und M. C. Holthausen, *A Chemist's Guide to Density Functional Theory*, 2. Edition (Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, 2001).
- ⁷⁷P. Hohenberg und W. Kohn, „Inhomogeneous electron gas“, Phys. Rev. **136**, B864–B871 (1964).
- ⁷⁸W. Kohn und L. J. Sham, „Self-consistent equations including exchange and correlation effects“, Phys. Rev. **140**, A1133–A1138 (1965).
- ⁷⁹A. D. Becke, „Perspective: Fifty years of density-functional theory in chemical physics.“, J. Chem. Phys. **140**, 18A301 (2014).
- ⁸⁰A. D. Becke, „Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior“, Phys. Rev. A **38**, 3098–3100 (1988).
- ⁸¹J. P. Perdew, „Density-functional approximation for the correlation energy of the inhomogeneous electron gas“, Phys. Rev. B **33**, 8822–8824 (1986).
- ⁸²J. P. Perdew, K. Burke und M. Ernzerhof, „Generalized gradient approximation made simple“, Phys. Rev. Lett. **77**, 3865–3868 (1996).

- ⁸³F. Bloch, „Ueber die Quantenmechanik der Elektronen in Kristallgittern“, *Zeitschrift für Phys.* **52**, 555–600 (1929).
- ⁸⁴J. D. Pack und H. J. Monkhorst, „Special points for Brillouin-zone integrations“, *Phys. Rev. B* **16**, 1748–1749 (1977).
- ⁸⁵F. London, „Zur Theorie und Systematik der Molekularkräfte“, *Zeitschrift für Phys.* **63**, 245–279 (1930).
- ⁸⁶R. Eisenschitz und F. London, „Ueber das Verhältnis der van der Waalsschen Kräfte zu den homöopolaren Bindungskräften“, *Zeitschrift für Phys.* **60**, 491–527 (1930).
- ⁸⁷O. A. Vydrov und T. Van Voorhis, „Nonlocal van der Waals density functional: The simpler the better“, *J. Chem. Phys.* **133**, 244103 (2010).
- ⁸⁸A. D. Becke und E. R. Johnson, „Exchange-hole dipole moment and the dispersion interaction revisited“, *J. Chem. Phys.* **127**, 226401 (2007).
- ⁸⁹E. van Lenthe, E. J. Baerends und J. G. Snijders, „Relativistic regular two-component Hamiltonians“, *J. Chem. Phys.* **99**, 4597 (1993).
- ⁹⁰P. E. Blochl, „Projector augmented-wave method“, *Phys. Rev. B* **50**, 17953–17979 (1994).
- ⁹¹F. L. Hirshfeld, „Bonded-atom fragments for describing molecular charge densities“, *Theor. Chim. Acta* **44**, 129–138 (1977).
- ⁹²M. Raupach und R. Tonner, „A periodic energy decomposition analysis method for the investigation of chemical bonding in extended systems“, *J. Chem. Phys.* **142**, 194105 (2015).
- ⁹³T. Ziegler, A. Rauk und E. J. Baerends, „On the calculation of multiplet energies by the Hartree-Fock-Slater method“, *Theor. Chim. Acta* **43**, 261–271 (1977).
- ⁹⁴G. Kresse und J. Hafner, „Ab initio molecular dynamics for liquid metals“, *Phys. Rev. B* **47**, 558–561 (1993).
- ⁹⁵G. Kresse und J. Hafner, „Ab initio molecular-dynamics simulation of the liquid-metalamorphous-semiconductor transition in germanium“, *Phys. Rev. B* **49**, 14251–14269 (1994).
- ⁹⁶G. Kresse, „Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set“, *Phys. Rev. B* **54**, 11169–11186 (1996).
- ⁹⁷G. Kresse und J. Furthmüller, „Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set“, *Comput. Mater. Sci.* **6**, 15–50 (1996).
- ⁹⁸G. Kresse, „From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method“, *Phys. Rev. B* **59**, 1758–1775 (1999).

- ⁹⁹G. te Velde, F. M. Bickelhaupt, C. Fonseca Guerra, S. J. A. van Gisbergen, J. Snijders und T. Ziegler, „Chemistry with ADF“, *J. Comput. Chem.* **22**, 931–967 (2001).
- ¹⁰⁰C. Fonseca Guerra, J. G. Snijders, G. Te Velde und E. J. Baerends, „Towards an order-N DFT method“, *Theor. Chem. Accounts Theory, Comput. Model. (Theoretica Chim. Acta)* **99**, 391–403 (1998).
- ¹⁰¹E. J. Baerends, T. Ziegler, J. Autschbach, D. Bashford, A. Berces, F. M. Bickelhaupt, C. Bo, P. M. Boerrigter, L. Cavallo, D. P. Chong, L. Deng, R. M. Dickson, D. E. Ellis, M. van Faassen, L. Fan, T. H. Fischer, C. Fonseca Guerra, A. Ghysels, A. Giammona, S. J. A. van Gisbergen, A. W. Götz, J. A. Groeneveld, O. V. Gritsenko, M. Grüning, S. Gusarov, F. E. Harris, P. van den Hoek, C. R. Jacob, H. Jacobsen, L. Jensen, J. W. Kaminski, G. van Kessel, F. Kootstra, A. Kovalenko, M. V. Krykonov, E. van Lenthe, D. A. McCormack, A. Michalak, M. Mitoraj, J. Neugebauer, V. P. Nicu, L. Noodleman, V. P. Osinga, S. Patchkovskii, P. H. T. Philipsen, D. Post, C. C. Pye, W. Ravenek, J. I. Rodriguez, P. Ros, P. R. T. Schipper, G. Schreckenbach, J. S. Seldenthuis, M. Seth, J. G. Snijders, M. Solà, M. Swart, D. Swerhone, G. te Velde, P. Vernooijs, L. Versluis, L. Visscher, O. Visser, F. Wang, T. A. Wesolowski, E. M. Van Wezenbeek, G. Wiesenekker, S. K. Wolff, T. K. Woo und A. L. Yakovlev, *ADF2012, SCM, Theoretical Chemistry, Vrije Universiteit, Amsterdam, The Netherlands*.
- ¹⁰²E. van Lenthe und E. J. Baerends, „Optimized Slater-type basis sets for the elements 1-118“, *J. Comput. Chem.* **24**, 1142–1156 (2003).
- ¹⁰³E. van Lenthe, E. J. Baerends und J. G. Snijders, „Relativistic total energy using regular approximations“, *J. Chem. Phys.* **101**, 9783 (1994).
- ¹⁰⁴E. van Lenthe, J. G. Snijders und E. J. Baerends, „The zero-order regular approximation for relativistic effects: The effect of spin-orbit coupling in closed shell molecules“, *J. Chem. Phys.* **105**, 6505–6516 (1996).
- ¹⁰⁵E. van Lenthe, R. van Leeuwen, E. J. Baerends und J. G. Snijders, „Relativistic regular two-component Hamiltonians“, *Int. J. Quantum Chem.* **57**, 281 (1996).
- ¹⁰⁶E. van Lenthe, A. Ehlers und E.-J. Baerends, „Geometry optimizations in the zero order regular approximation for relativistic effects“, *J. Chem. Phys.* **110**, 8943–8953 (1999).
- ¹⁰⁷G. te Velde und E. Baerends, „Precise density-functional method for periodic structures“, *Phys. Rev. B* **44**, 7888–7903 (1991).
- ¹⁰⁸G. Wiesenekker und E. J. Baerends, „Quadratic integration over the three-dimensional Brillouin zone“, *J. Phys. Condens. Matter* **3**, 6721–6742 (1999).

- ¹⁰⁹P. H. T. Philipsen, G. te Velde, E. J. Baerends, P. L. de Boeij, J. A. Groeneveld, E. S. Kadantsev, R. Klooster, F. Kootstra, P. Romaniello, D. G. Skachkov, J. G. Snijders, G. Wiesenekker und T. Ziegler, *BAND2012 (Entwickler-Version Marc Raupach)*, SCM, Theoretical Chemistry, Vrije Universiteit, Amsterdam, The Netherlands.
- ¹¹⁰M. Franchini, P. H. T. Philipsen und L. Visscher, „The Becke fuzzy cells integration scheme in the Amsterdam density functional program suite“, *J. Comput. Chem.* **34**, 1819–1827 (2013).
- ¹¹¹M. Franchini, P. H. T. Philipsen, E. van Lenthe und L. Visscher, „Accurate Coulomb potentials for periodic and molecular systems through density fitting“, *J. Chem. Theory Comput.* **10**, 1994–2004 (2014).
- ¹¹²P. H. T. Philipsen, G. te Velde, E. J. Baerends, J. A. Berger, P. L. de Boeij, M. Franchini, J. A. Groeneveld, E. S. Kadantsev, R. Klooster, F. Kootstra, P. Romaniello, D. G. Skachkov, J. G. Snijders, C. J. O. Verzijl, G. Wiesenekker und T. Ziegler, *BAND2014 (Entwickler-Version Marc Raupach)*, SCM, Theoretical Chemistry, Vrije Universiteit, Amsterdam, The Netherlands.
- ¹¹³SCM, See <http://www.scm.com/Doc/Doc2012/BAND/BandUsersGuide/page39.html> for Users Guide for ADF-BAND, accessed on 31 May, 2015.
- ¹¹⁴F. Pieck, „Vergleichende Bindungsanalyse mit Hilfe der EDA-NOCV in ADF und ADF-BAND“, Bachelor-Arbeit (Philipps-Universität Marburg, 2014).
- ¹¹⁵P. H. T. Philipsen, *Persönliche Korrespondenz*.
- ¹¹⁶A. D. Becke, „Density-functional thermochemistry.III. The role of exact exchange“, *J. Chem. Phys.* **98**, 5648 (1993).
- ¹¹⁷C. Lee, W. Yang und R. G. Parr, „Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density“, *Phys. Rev. B* **37**, 785–789 (1988).
- ¹¹⁸S. H. Vosko, L. Wilk und M. Nusair, „Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis“, *Can. J. Phys.* **58**, 1200–1211 (1980).
- ¹¹⁹P. J. Stevens, F. J. Devlin, C. F. Chabrowski und M. J. Frisch, „Ab initio calculation of vibrational absorption and circular dichroism spectra using density functional force fields“, *J. Phys. Chem.* **98**, 11623–11627 (1994).
- ¹²⁰A. Damin, R. Dovesi, A. Zecchina und P. Ugliengo, „CO/MgO(001) at different CO coverages: A periodic ab initio Hartree-Fock and B3-LYP study“, *Surf. Sci.* **479**, 255–272 (2001).
- ¹²¹Z. Dohnalek, G. A. Kimmel, S. A. Joyce, P. Ayotte, R. S. Smith und B. D. Kay, „Physisorption of CO on the MgO(100) Surface“, *J. Phys. Chem. B*, 3747–3751 (2001).

- ¹²²A. D. Boese und J. Sauer, „Accurate adsorption energies of small molecules on oxide surfaces: CO-MgO(001).“, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **15**, 16481–93 (2013).
- ¹²³C. B. Duke, „Semiconductor surface reconstruction: The structural chemistry of two-dimensional surface compounds.“, *Chem. Rev.* **96**, 1237–1260 (1996).
- ¹²⁴Q. Liu und R. Hoffmann, „The bare and acetylene chemisorbed Si(001) surface, and the mechanism of acetylene chemisorption“, *J. Am. Chem. Soc.* **117**, 4082–4092 (1995).
- ¹²⁵H. Tochiyara, T. Amakusa und M. Iwatsuki, „Low-temperature scanning-tunneling-microscopy observations of the Si(001) surface with a low surface-defect density“, *Phys. Rev. B* **50**, 12262–12265 (1994).
- ¹²⁶R. A. Wolkow, „Direct observation of an increase in buckled dimers on Si(001) at low temperature“, *Phys. Rev. Lett.* **68**, 2636–2639 (1992).
- ¹²⁷T. Tabata, T. Aruga und Y. Murata, „Order-disorder transition on Si(001): c(4×2) to (2×1)“, *Surf. Sci.* **179**, L63–L70 (1987).
- ¹²⁸C. Schober, „Theoretische Untersuchung der Adsorption von Ethin und Cyclooctin auf der Si(001)-Oberfläche“, Master-Arbeit (Philipps-Universität Marburg, 2012).
- ¹²⁹D. R. Lide, *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, hrsg. von N. C. Craig, R. N. Goldberg, T. F. Koetzle, K. Kuchitsu, C. C. Lin, W. C. Lineberger, A. L. Smith und H. P. R. Frederikse, 79. Aufl. (CRC Press LLC, Boca Raton (Florida), 1998).
- ¹³⁰M. Parafiniuk und M. P. Mitoraj, „On the origin of internal rotation in ammonia borane“, *J. Mol. Model.* **20**, 2272 (2014).
- ¹³¹T. Ziegler und A. Rauk, „A theoretical study of the ethylene-metal bond in complexes between copper(1+), silver(1+), gold(1+), platinum(0) or platinum(2+) and ethylene, based on the Hartree-Fock-Slater transition-state method“, *Inorg. Chem.* **18**, 1558–1565 (1979).
- ¹³²R. Tonner und G. Frenking, „Divalent carbon(0) chemistry, part 1: Parent compounds“, *Chem. - A Eur. J.* **14**, 3260–3272 (2008).
- ¹³³A. Krapp, F. M. Bickelhaupt und G. Frenking, „Orbital overlap and chemical bonding.“, *Chemistry* **12**, 9196–216 (2006).
- ¹³⁴A. Kovács, C. Esterhuysen und G. Frenking, „The nature of the chemical bond revisited: An energy-partitioning analysis of nonpolar bonds“, *Chem. - A Eur. J.* **11**, 1813–1825 (2005).
- ¹³⁵T. Ziegler und A. Rauk, „Carbon monoxide, carbon monosulfide, molecular nitrogen, phosphorus trifluoride, and methyl isocyanide as σ donors and π acceptors. A theoretical study by the Hartree-Fock-Slater transition-state method“, *Inorg. Chem.* **18**, 1755–1759 (1979).

- ¹³⁶O. Brea, M. El Khatib, C. Angeli, G. L. Bendazzoli, S. Evangelisti und T. Leininger, „Behavior of the position-spread tensor in diatomic systems“, *J. Chem. Theory Comput.* **9**, 5286–5295 (2013).
- ¹³⁷F. M. Bickelhaupt und E. J. Baerends, „Kohn-Sham density functional theory: Predicting and understanding Chemistry“, *Rev. Comp. Chem.* **15**, 1–86 (2000).
- ¹³⁸M. J. S. Dewar, „A review of π -complex theory“, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **18**, C71–79 (1951).
- ¹³⁹J. Chatt und L. A. Duncanson, „586. Olefin co-ordination compounds. Part III. Infra-red spectra and structure: attempted preparation of acetylene complexes“, *J. Chem. Soc.*, 2939–2947 (1953).
- ¹⁴⁰R. K. Szilagyí und G. Frenking, „Structure and bonding of the isoelectronic hexacarbonyls $[\text{Hf}(\text{CO})_6]^{2-}$, $[\text{Ta}(\text{CO})_6]^-$, $\text{W}(\text{CO})_6$, $[\text{Re}(\text{CO})_6]^+$, $[\text{Os}(\text{CO})_6]^{2+}$, and $[\text{Ir}(\text{CO})_6]^{3+}$: A theoretical study“, *Organometallics* **16**, 4807–4815 (1997).
- ¹⁴¹G. Frenking und N. Fröhlich, „The nature of the bonding in transition-metal compounds“, *Chem. Rev.* **100**, 717–774 (2000).
- ¹⁴²C. Goedecke, R. Sitt und G. Frenking, „Spacer separated donor-acceptor complexes $[\text{D} \rightarrow \text{C}_6\text{F}_4 \rightarrow \text{BF}_3]$ ($\text{D} = \text{Xe}, \text{CO}, \text{N}_2$) and the dication $[\text{Xe} \rightarrow \text{C}_6\text{F}_4 \leftarrow \text{Xe}]^{2+}$. A theoretical study“, *Inorg. Chem.* **51**, 11259–11265 (2012).
- ¹⁴³E. Rivard, „Donor-acceptor chemistry in the main group.“, *Dalton Trans.* **43**, 8577–86 (2014).
- ¹⁴⁴I. Purushothaman, S. De und P. Parameswaran, „ CO_2 adducts of Lewis acid-base pairs ($\text{LB}-\text{CO}_2-\text{LA}$; $\text{LB} = \text{PMe}_3$, NHC and $\text{LA} = \text{AlH}_3, \text{AlCl}_3, \text{BH}_3$) - analogous to carboxylic acids and their derivatives“, *RSC Adv.* **4**, 60421–60428 (2014).
- ¹⁴⁵X. Cao und R. J. Hamers, „Formation of a surface-mediated donor-acceptor complex: Coadsorption of trimethylamine and boron trifluoride on the silicon(001) surface“, *J. Phys. Chem. B* **106**, 1840–1842 (2002).
- ¹⁴⁶E. Dornsiepen, „Oberflächenvermittelte Donor-Akzeptor-Bindung: Adsorption von BF_3 und NMe_3 auf $\text{Si}(001)$ “, Vertiefungsprotokoll (Philipps-Universität Marburg, 2014).
- ¹⁴⁷J. S. Kachian, K. T. Wong und S. F. Bent, „Periodic trends in organic functionalization of group IV semiconductor surfaces.“, *Acc. Chem. Res.* **43**, 346–55 (2010).
- ¹⁴⁸G. Mette, M. Reutzel, R. Bartholomäus, S. Laref, R. Tonner, M. Dürr, U. Koert und U. Höfer, „Complex surface chemistry of an otherwise inert solvent molecule: Tetrahydrofuran on $\text{Si}(001)$ “, *Chem. Phys. Chem.* **15**, 3725–3728 (2014).
- ¹⁴⁹M. Lipponer, M. Dürr und U. Höfer, „Adsorption dynamics of tetrahydrofuran on $\text{Si}(001)$ studied by means of molecular beam techniques“, *Chem. Phys. Lett.* **624**, 69–73 (2015).

- ¹⁵⁰B. Li, J. Zhao, K. Onda, K. D. Jordan, J. Yang und H. Petek, „Ultrafast interfacial proton-coupled electron transfer“, *Science* (80-.). **311**, 1436–1440 (2006).
- ¹⁵¹G. Wang, Q. Wang, W. Lu und J. Li, „Photoelectrochemical study on charge transfer properties of TiO₂-B nanowires with an application as humidity sensors.“, *J. Phys. Chem. B* **110**, 22029–22034 (2006).
- ¹⁵²S. P. Pujari, L. Scheres, A. T. M. Marcelis und H. Zuilhof, „Covalent surface modification of oxide surfaces.“, *Angew. Chemie (International ed.)* **53**, 6322–6356 (2014).
- ¹⁵³S. N. Habisreutinger, L. Schmidt-Mende und J. K. Stolarczyk, „Photokatalytische Reduktion von CO₂ an TiO₂ und anderen Halbleitern“, *Angew. Chemie* **125**, 7516–7557 (2013).
- ¹⁵⁴A. Linsebigler, G. Lu und J. T. Yates, „CO chemisorption on TiO₂(110): Oxygen vacancy site influence on CO adsorption“, *J. Chem. Phys.* **103**, 9438–9443 (1995).
- ¹⁵⁵G. Pacchioni, A. M. Ferrari und P. S. Bagus, „Cluster and band structure ab initio calculations on the adsorption of CO on acid sites of the TiO₂(110) surface“, *Surf. Sci.* **350**, 159–175 (1996).
- ¹⁵⁶D. C. Sorescu und J. T. Yates, „Adsorption of CO on the TiO₂(110) surface: A theoretical study“, *J. Phys. Chem. B* **102**, 4556–4565 (1998).
- ¹⁵⁷M. Chen, Q. Zhang, M. Zhou, D. M. Andrada und G. Frenking, „Carbon monoxide bonding with BeO and BeCO₃ : Surprisingly high CO stretching frequency of OCBeco₃“, *Angew. Chemie Int. Ed.* **54**, 124–128 (2015).
- ¹⁵⁸F. H. Stephens, V. Pons und R. Tom Baker, „Ammonia-borane: The hydrogen source par excellence?“, *Dalton Trans.* **2**, 2613–2626 (2007).
- ¹⁵⁹A. Staubitz, A. P. M. Robertson und I. Manners, „Ammonia-Borane and related compounds as dihydrogen sources“, *Chem. Rev.* **110**, 4079–4124 (2010).
- ¹⁶⁰M. P. Mitoraj, „Bonding in ammonia borane: An analysis based on the natural orbitals for chemical valence and the extended transition state method (ETS-NOCV)“, *J. Phys. Chem. A* **115**, 14708–14716 (2011).
- ¹⁶¹W. T. Klooster, T. F. Koetzle, P. E. M. Siegbahn, T. B. Richardson und R. H. Crabtree, „Study of the N-H...H-B dihydrogen bond including the crystal structure of BH₃NH₃ by neutron diffraction“, *J. Am. Chem. Soc.* **121**, 6337–6343 (1999).
- ¹⁶²V. Jonas, G. Frenking und M. T. Reetz, „Comparative theoretical study of lewis acid-base complexes of BH₃, BF₃, BCl₃, AlCl₃, and SO₂“, *J. Am. Chem. Soc.* **116**, 8741–8753 (1994).
- ¹⁶³M. Bühl, T. Steinke, P. von Ragué Schleyer und R. Boese, „Solvation effects on geometry and chemical shifts. An ab initio/IGLO reconciliation of apparent experimental inconsistencies on H₃B-NH₃“, *Angew. Chemie Int. Ed.* **9**, 1160–1161 (1991).

Literatur

- ¹⁶⁴E. B. Guidez und M. S. Gordon, „A dispersion correction derived from first-principles for density functional theory and Hartree-Fock theory“, J. Phys. Chem. A **119**, 2161–2168 (2015).
- ¹⁶⁵E. J. Baerends, D. E. Ellis und P. Ros, „Self-consistent molecular Hartree-Fock-Slater calculations I. The computational procedure“, Chem. Phys. **2**, 41–51 (1973).
- ¹⁶⁶A. D. Becke und R. M. Dickson, „Numerical solution of Poisson’s equation in polyatomic molecules“, J. Chem. Phys. **89**, 2993 (1988).

10. Summary

Aim of this work was the development, implementation and application of an *energy decomposition analysis* (EDA) which is capable of characterizing chemical bonds of extended systems. Here, the interaction energy ΔE_{int} , which is equal to the energy difference between separated fragments and a relaxed, extended system, is decomposed into well defined terms for the Pauli repulsion ΔE_{Pauli} , the Coulomb interaction ΔE_{elstat} , the orbital relaxation term ΔE_{orb} and the dispersion interaction term ΔE_{disp} (Fig. 10.1) Hence, the new method mimics the EDA for molecules, developed by Zielger and Rauk.^[131]

Theirs scheme was extended by Mitoraj *et al.* by combining the *natural orbitals of chemical valency* (NOCV) method with the EDA. (EDANOCV)^[19] Thereby, the charge flow between fragments due to the orbital relaxation is decomposed into smaller parts, which allow for a detailed investigation of strength and character of covalent bonding contributions. Furthermore, Parafiniuk and Mitoraj developed the *natural orbitals for the Pauli repulsion* (NOPR) analysis, which allows for the decomposition of charge flow between fragments due to the Pauli repulsion.^[130]

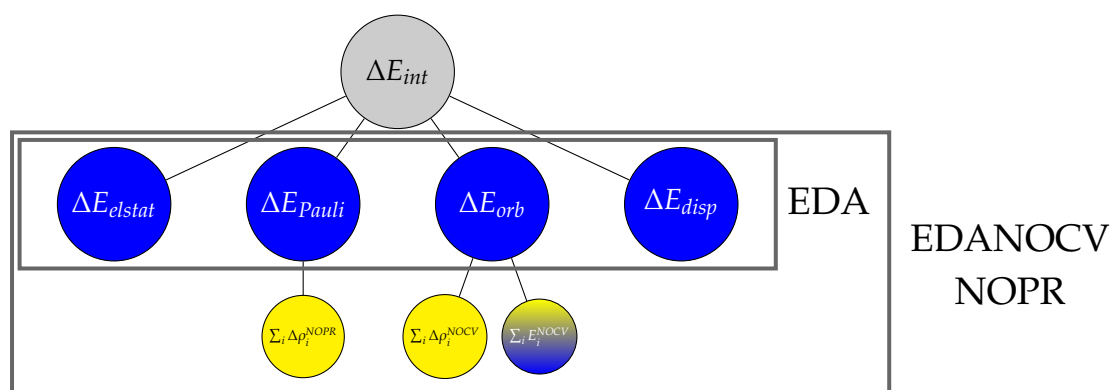


Abbildung 10.1.: Decomposition of the interaction energy ΔE_{int} and charge densities according to the EDA, EDANOCV and NOPR.

Within this work the scope of these three methods was enhanced to extended systems, approximated with periodic boundary conditions (PBC), and shall be referred to as periodic EDA (pEDA), periodic EDANOCV (pEDANOCV) and periodic EDANOPR (pEDANOPR). Hence, a detailed analysis of chemical bonding for surface and bulk structures is now

possible. It shall be mentioned that the pEDA can be performed for calculations using an arbitrary number of sampling points in the reciprocal space, while the pEDANOCV and pEDANOPR allow only for one k-point - the Γ point.

The new methods were applied to various molecular and extended systems to verify that the results are reasonable. Thereby, shared electron bonding and donor acceptor interactions were investigated for molecular test systems. Here, main group element compounds and transition metal complexes were involved. As extended test systems the interaction of organic and inorganic molecular fragments adsorbed on metallic, semi-conducting and non-conducting surfaces were investigated. If possible the results of the PBC calculations were compared to cluster approach studies. Here, the results of the new methods are comparable to results of cluster studies. For systems, which need well described periodic potentials and electron densities, the new methods gave more reasonable results.

For compounds, described reasonably only by the Γ point in reciprocal space, the pEDANOCV allows to decompose the orbital relaxation term into its contributions. Hence, the discussion of covalent bonding with respect to symmetric contributions like σ and π bonding is enabled. Not only is the visualization of charge density transfer between fragments possible, but the association with an energy value and a NOCV eigenvalue, too. The latter is describing the amount of transferred charge.

The pEDANOPR allows for the decomposition of a charge density flow induced by the Pauli repulsion. Hence, the visualisation of the charge transfer, the association with an energy value and a NOPR eigenvalue is possible.

In contrast to the EDA, EDANOCV and NOPR, the new methods can rely on spin polarised and unrestricted fragment wavefunctions. Thereby, the description of shared electron bonds does not involve the introduction of an additional error by depending on spin restricted fragment wavefunctions.

For selected, extended system the transfer of chemical bonding concepts was presented. Hence, the Dewar-Chatt-Duncanson modell, hyperconjugation and spacer separated donor acceptor interaction can now be applied to bonding interactions between molecular fragmenst and infinite surfaces.

To enhance the accuracy and broaden the area of application of the pEDANOCV and pEDANOPR the generalization for calculations of extended systems using an arbitrary number of sampling points in reciprocal space is important. And the application to a broader range of one- to three-dimensional compounds is necessary to improve the understanding of chemical bonding for such systems.

Teil III.

Appendix

A. Vorarbeiten zur pEDA und pEDANOCV

In diesem Kapitel werden jene Methoden vorgestellt, welche entweder als grundlegende Theorie für die im Rahmen dieser Arbeit zu präsentierenden Methoden dienen oder zu Vergleichszwecken in der Diskussion erwähnt werden. Zuerst wird die Energie-Dekompositionsanalyse von *Philipsen* und *Baerends*, und anschließend die CSOV für ausgedehnte Systeme vorgestellt.

A.1. Die Philipsen-EDA

Philipsen und *Baerends* haben eine Energie-Dekompositionsanalyse für ausgedehnte Systeme mit Näherung des reziproken Raums erarbeitet, welche die Wechselwirkungsenergie zwischen Fragmenten zuerst in den Sterik- (ΔE^0) und den Orbitalrelaxationsterm (ΔE_{relax}) zerlegen.^[69]

$$\Delta E_{int} = \Delta E^0 + \Delta E_{relax} \quad (1.1)$$

Dabei wird der Sterikterm als Energiedifferenz zwischen den isolierten Fragmenten und der intermediären Wellenfunktion Ψ^0 ,ⁱ welche durch die orthogonalisierten Fragmentorbitale beschrieben wird, definiert. Der Orbitalrelaxationsterm ist wiederum die Energiedifferenz zwischen den Wellenfunktionen Ψ^0 und Ψ_{AB} . Zusätzlich werden zwei sogenannten Relief-Terme definiert: $\Delta E_{relief,1}$ und $\Delta E_{relief,2}$. Diese Terme werden durch Optimierung eines eingeschränkten, variationellen Orbitalraums berechnet, wobei lediglich die Optimierung des virtuellen Raumes der Fragmente erlaubt ist. Für den Term $\Delta E_{relief,1}$ ist dabei lediglich die Relaxation der separierten, virtuellen Räume der Fragmente erlaubtⁱⁱ und für $\Delta E_{relief,2}$ ist die vollständige Relaxation des virtuellen Raums gestattetⁱⁱⁱ.

ⁱVergleiche mit der Definition der intermediären Wellenfunktion aus der Einleitung.

ⁱⁱIn Abb. A.1 werden lediglich die Fockmatrix-Elemente 4 optimiert.

ⁱⁱⁱIn Abb. A.1 werden lediglich die Fockmatrix-Elemente 4 und 4' optimiert.

III. Appendix

| F | Occ(A) | Occ(B) | Virt(A) | Virt(B) |
|---------|----------------|----------------|------------------|------------------|
| Occ(A) | | Pauli Rep. (1) | Pol. A (5) | A to B (2) |
| Occ(B) | Pauli Rep. (1) | | B to A (3) | Pol. B (6) |
| Virt(A) | Pol. A (5) | B to A (3) | Virt. Pol. (4) | Virt. Attr. (4') |
| Virt(B) | A to B (2) | Pol. B (6) | Virt. Attr. (4') | Virt. Pol. (4) |

Abbildung A.1.: Schematische Darstellung welche Fock-Matrix-Elemente welcher berechneten Größe der Philipsen-EDA zu geordnet werden kann.

Die somit berechneten Terme repräsentieren einen Teil der Orbitalrelaxation und vermindern diese somit. Die daraus resultierenden neuen Terme der Orbitalrelaxation, $\Delta E_{relax,1}$ und $\Delta E_{relax,2}$, berechnen sich wie folgt:

$$\Delta E_{relax,1} = \Delta E_{relax} - \Delta E_{relief,1} \quad (1.2)$$

$$\Delta E_{relax,2} = \Delta E_{relax} - \Delta E_{relief,2} \quad (1.3)$$

Philipsen und *Baerends* interpretieren den Relief-Terme als Verminderung der Pauli-Repulsion der Fragmente durch Verschiebung der besetzten Orbitale, welche durch die Orthogonalisierung in den virtuellen Raum geschoben wurden, in die Nähe des Fermi-Niveaus. Die damit verbundene Energiedifferenz beschreibt demnach die Fähigkeit des Gesamtsystems die Pauli-Repulsion durch Einmischung virtueller Zustände in die besetzten Orbitale zu vermindern.

Tabelle A.1.: Verknüpfung zwischen pEDA- und Philipsen-EDA-Termen.

| pEDA | Philipsen-EDA |
|---------------------|--|
| ΔE_{int} | $= \Delta E_{int}$ |
| ΔE_{Pauli} | $\} = \Delta E^0$ |
| ΔE_{elstat} | |
| ΔE_{orb} | $= \Delta E_{relax}$ |
| - | $\Delta E_{relief,1} + \Delta E_{relax,1}$ |
| - | $\Delta E_{relief,2} + \Delta E_{relax,2}$ |

A.2. CSOV

Bagus, Hermann und Bauschlicher haben mit der Constrained Space Orbital Variation^[45] (Abk.: CSOV) Methode eine Energie-Dekompositionsanalyse vorgestellt, welche von Cruz-Hernandez, Zicovich-Wilson und Sanz für Simulationen mit PRB erweitert wurde.^[70] Beide Methoden unterscheiden sich lediglich darin, dass für Simulationen mit PRB so viele Transformationsmatrizen existieren, wie k-Punkte im reziproken Raum definiert werden.

Bei der Durchführung der CSOV eines Systems A-B, werden zuerst die beiden Fragmente A und B separat elektronisch optimiert, so dass Sätze von orthogonalen, besetzten und unbesetzten Funktionen χ_i^A und χ_j^B erhalten werden. Die Koeffizienten, welche diese Orbitale beschreiben, können während der Durchführung mit Hilfe einer Transformationsmatrix \mathbb{T}^{init} (siehe Abb. A.2) dargestellt werden, welche die nicht-orthogonalen Fragmentorbitale beschreiben. Dabei muss auf die Reihenfolge der Orbitale in der Matrix geachtet werden: $\chi_{occ}^A, \chi_{occ}^B, \chi_{virt}^B, \chi_{virt}^A$. Diese Orbitale werden nun entsprechend der Gram-Schmidt-Methode orthogonalisiert um die neue Transformationsmatrix \mathbb{T}^{FO} zu erhalten.^{iv} Die Orthogonalisierung ist dabei auf den Basisraum des jeweiligen Fragmentes beschränkt. Der daraus resultierende Energieunterschied zwischen der Summe der Fragmentenergien und der orthogonalisierten Darstellung soll als *frozen orbital* Anteil ΔE_{FO} bezeichnet werden.^v

Im nächsten Schritt werden die besetzten und unbesetzten Orbitale des Fragments B im eingefrorenem Feld der orthogonalisierten, besetzten Orbitale von A optimiert, ohne dabei ein Mischen mit dem virtuellen Orbitalraum von A und B zu zulassen. (Vgl. $\mathbb{T}^{Pol(B)}$ in Abb. A.2) Der Energieunterschied $\Delta E_{pol}(B)$ entspricht der Polarisation des Fragments B im eingefrorenen Feld des anderen Fragments. Im Folgeschritt wird ein Mischen der Orbitale des Fragments B mit den virtuellen Orbitalen von Fragment A erlaubt (Vgl. $\mathbb{T}^{Rel(B)}$ in Abb. A.2), wodurch ein Ladungstransfer von B nach A beschrieben werden kann. Der assoziierte Energieunterschied soll mit $\Delta E_{ct}(B)$ bezeichnet werden.

Im nächsten Schritt werden die besetzten und unbesetzten Orbitale des Fragments A im eingefrorenem Feld der relaxierten, besetzten Orbitale von B optimiert, ohne dabei ein Mischen mit dem virtuellen Orbitalraum von A und B zu erlauben. (Vgl. $\mathbb{T}^{Pol(A)}$ in Abb. A.2) Dies wird durch Beschränkung der berechneten Fockmatrizen erreicht, wobei die Bereiche, welche nicht Mischen sollen auf Null gesetzt werden, wodurch diese Anteile in der Optimierung ausgelassen werden. Der Energieunterschied $\Delta E_{pol}(A)$ entspricht der

^{iv}Dabei ist zu beachten, dass die besetzten Orbitale von A typischerweise schon orthogonal zueinander sind, also die Orthogonalisierung hier keinen Einfluß hat. Aber dafür jegliche Orthogonalisierung im Fragment B lokalisiert ist! Diese Methode ist also stark davon abhängig, in welcher Reihenfolge die Fragmente definiert werden!^[46]

^vIn den Veröffentlichungen der CSOV werden die Energietерme uneinheitlich bezeichnet oder es werden lediglich die Energien der einzelnen Zwischenzustände gegeben. Deshalb sind die hier gewählten Bezeichnungen frei gewählt.

III. Appendix

Polarisation des Fragments A im eingefrorenem Feld des anderen Fragments. Im Folgeschritt wird ein Mischen der Orbitale des Fragments A mit den virtuellen Orbitalen von Fragment B erlaubt (Vgl. $\mathbb{T}^{Rel(A)}$ in Abb. A.2), wodurch ein Ladungstransfer von A nach B beschrieben werden kann. Der assoziierte Energieunterschied soll mit $\Delta E_{ct}(A)$ bezeichnet werden.

| \mathbb{T}^{init} | Basis(A) | Basis(B) |
|---------------------|----------|----------|
| $\chi_{i,occ}^A$ | | 0 |
| $\chi_{i,occ}^B$ | 0 | |
| $\chi_{i,virt}^B$ | 0 | |
| $\chi_{i,virt}^A$ | | 0 |

| \mathbb{T}^{FO} | Basis(A) | Basis(B) |
|------------------------|----------|----------|
| $\chi_{i,occ}^{A,FO}$ | | 0 |
| $\chi_{i,occ}^{B,FO}$ | 0 | |
| $\chi_{i,virt}^{B,FO}$ | 0 | |
| $\chi_{i,virt}^{A,FO}$ | | 0 |

| $\mathbb{T}^{Pol(B)}$ | Basis(A) | Basis(B) |
|----------------------------|----------|----------|
| $\chi_{i,occ}^{A,FO}$ | | |
| $\chi_{i,occ}^{B,Pol(B)}$ | 0 | |
| $\chi_{i,virt}^{B,Pol(B)}$ | 0 | |

| $\mathbb{T}^{Rel(B)}$ | Basis(A) | Basis(B) |
|----------------------------|----------|----------|
| $\chi_{i,occ}^{A,FO}$ | | |
| $\chi_{i,occ}^{B,Rel(B)}$ | | |
| $\chi_{i,virt}^{B,Rel(B)}$ | | |
| $\chi_{i,virt}^{A,FO}$ | | |

| $\mathbb{T}^{Pol(A)}$ | Basis(A) | Basis(B) |
|----------------------------|----------|----------|
| $\chi_{i,occ}^{B,Rel(B)}$ | | |
| $\chi_{i,occ}^{A,Pol(A)}$ | | 0 |
| $\chi_{i,virt}^{A,Pol(A)}$ | | 0 |

| $\mathbb{T}^{Rel(A)}$ | Basis(A) | Basis(B) |
|----------------------------|----------|----------|
| $\chi_{i,occ}^{B,Rel(B)}$ | | |
| $\chi_{i,occ}^{A,Rel(A)}$ | | |
| $\chi_{i,virt}^{A,Rel(A)}$ | | |
| $\chi_{i,virt}^{B,Rel(B)}$ | | |

| \mathbb{T}^{SCF} | Basis(A) | Basis(B) |
|-------------------------|----------|----------|
| $\chi_{i,occ}^{A,SCF}$ | | |
| $\chi_{i,occ}^{B,SCF}$ | | |
| $\chi_{i,virt}^{B,SCF}$ | | |
| $\chi_{i,virt}^{A,SCF}$ | | |

Abbildung A.2.: Schematische Darstellung welche Fock-Matrix-Elemente welcher berechneten Größe der CSOV zu geordnet werden kann.

Im letzten Schritt ist die Relaxation des kompletten Systems erlaubt. Der daraus resultierende Energieunterschied zwischen den Zuständen $\mathbb{T}^{Rel(A)}$ und \mathbb{T}^{SCF} sollte klein im Vergleich zu den anderen Energiedifferenzen sein und kann als Maß für die Güte der Bindungsanalyse interpretiert werden.

Die Summe aller Energiedifferenz von den Fragmenten bis hin zur komplett relaxierten Wellenfunktion wird als Bindungsenergie, ΔE_{BE} , bezeichnet.

$$\Delta E_{BE} = \Delta E_{FO} + \Delta E_{pol}(A) + \Delta E_{ct}(A) + \Delta E_{pol}(B) + \Delta E_{ct}(B) \quad (1.4)$$

Tabelle A.2.: Verknüpfung zwischen pEDA- und CSOV-Termen.

| pEDA | | CSOV |
|---------------------|----|---|
| ΔE_{int} | = | ΔE_{BE} |
| ΔE_{Pauli} | }= | ΔE_{FO} |
| ΔE_{elstat} | | |
| ΔE_{orb} | = | $\Delta E_{pol}(A) + \Delta E_{ct}(A) + \Delta E_{pol}(B) + \Delta E_{ct}(B)$ |

Die Ergebnisse der CSOV und der pEDA können nur bedingt miteinander verglichen werden. (siehe Tabelle A.2) Dies begründet sich vor allem mit den unterschiedlichen Orthogonalisierungsverfahren zur Konstruktion des intermediären Zustands, welcher die elektrostatische Wechselwirkung und die Pauli-Repulsion verkörpert. Bei der CSOV wird die Orthogonalisierung lediglich durch Veränderung der Koeffizienten des Fragments B erreicht, wohingegen bei der pEDA beide Fragmente verändert werden. Dieser Unterschied manifestiert sich auch in den Folgetermen, also der Fragment-Polarisation und den Ladungstransfers zwischen den Fragmenten. Für den Fall, dass die pEDANOCV den Ladungstransfer und die Polarisation mit unterschiedlichen NOCV Deformationsdichten beschreibt, dann ist eine Diskrepanz zu den Ergebnissen der CSOV zu erwarten, da für letztere die Fragmente während der Orthogonalisierung ungleich behandelt werden und somit der fiktive Pfad von einer nicht-bindenden Situation, wie sie durch den intermediären Zustand suggeriert wird, zu einer bindenden Situation ein anderer sein wird.

B. Grundlagen zum Programmpaket ADF-BAND

In diesem Kapitel werden einige Details des Programmpakets ADF-BAND beschrieben, welche im Verlauf der Arbeit erwähnt werden. Dabei wird zuerst auf die Basissätze, die Fitfunktionen und -prozedur eingegangen und abschließend die Einarbeitung der *frozen core* Näherung erläutert.

B.1. Basissätze und Fitfunktionen

Die Konstruktion der Blochbasisfunktionen $\{\phi(\mathbf{k})\}$ basiert auf einem lokalen Basissatz von Slater-artigen Funktionen, welche atomzentrierte Orbitale beschreiben. Um eine höhere Flexibilität zur Beschreibung von nicht-atomzentrierten, lokalisierten Eigenschaften, wie zum Beispiel kovalenten Bindungen, zu erreichen wurden Polarisationsfunktionen zu verschiedenen Basissätzen hinzugefügt.

Im Gegensatz zu den Basissätzen von ADF gibt es keine diffusen Funktionen um delokalisierte Bindungssituationen beschreiben zu können. Jedoch wird das höchste, besetzte Kristallorbital mit Hilfe von numerischen, atomzentrierten Orbitalen beschrieben, welche lokalisierte und delokalisierte Zustände beschreiben können.

Um die numerische Stabilität und die Leistungsfähigkeit zu vergrößern, wurden die Basissätze von ADF beim Transfer zu ADF-BAND um einige Funktionen kontrahiert, wodurch ein formaler triple- ζ - zu einem double- ζ -Basissatz wird. (Vgl. Tabelle B.1) Die Ergebnisse beider Programme bleiben trotzdem vergleichbar.

Zusätzlich zur Definition von Basissätzen ist auch die Definition der Fit-Funktionen möglich. Dies ist eine Hilfsbasis, welche die Berechnung der Potentiale der Elektronendichte vereinfacht. Als Referenzsystem werden dabei simple Atome gewählt, für welche separat die atomaren Potentiale V_{atomic} basierend auf der atomaren Elektronendichte ρ_{atomic} zu Beginn der Rechnung ermittelt werden. Während der Optimierung der Elektronendichte ρ wird die Deformationselektronendichte $\Delta\rho$ ermittelt.

$$\Delta\rho = \rho - \rho_{atomic} \tag{2.1}$$

Tabelle B.1.: Unterschiede der Basissätze für ADF und ADF-BAND am Beispiel eines Cr-Atoms.

| | ADF | ADF-BAND |
|----|-------|----------|
| 1S | 27.25 | 27.25 |
| 1S | 21.70 | - |
| 2S | 9.20 | - |
| 2S | 6.05 | 6.05 |
| 2P | 13.20 | 13.20 |
| 2P | 8.25 | - |
| 3S | 5.25 | 5.25 |
| 3S | 3.30 | - |
| 3P | 5.65 | 5.65 |
| 3P | 3.80 | - |
| 3P | 2.55 | 2.55 |
| 3D | 5.70 | 5.70 |
| 3D | 2.70 | - |
| 3D | 1.24 | 1.24 |
| 4S | 2.05 | 2.05 |
| 4S | 1.28 | - |
| 4S | 0.84 | 0.84 |
| 4P | 1.30 | 1.30 |

Diese Deformationsdichte wird nun in die Basis der Fit-Funktionen projiziert, wodurch ein Satz von Koeffizienten für linear-unabhängige Funktionen erhalten wird, welche $\Delta\rho$ beschreiben können. Diese Prozedur erzeugt einen Fehler, welcher wie folgt bestimmt werden kann.

$$\int \Delta\rho - \Delta\rho_{fit} = error \quad (2.2)$$

Die Qualität der Projektion kann also an Hand des Fehlerwertes eingeschätzt werden. Im Programm ADF und ADF-BAND existieren unterschiedliche Fit-Methoden, der STO-Fit^[165] und der zlm-Fit.^[110, 166]

Für die Deformationsdichte der Fit-Funktionen kann nun das dazugehörige Potential V_{fit} bestimmt werden, wodurch auch das Potential des Gesamtsystems zugänglich wird.

$$V = V_{atomic} + V_{fit} \quad (2.3)$$

B.2. frozen core Näherung

Ein einfaches Beispiel zur Verdeutlichung des Einflusses der FC-Näherung sei die Berechnung eines CH_4 im Vergleich zu einem SiH_4 Molekül. Das erste System enthält 10 und das zweite 18 Elektronen. Somit kann angenommen werden, dass bei vergleichbaren Rechnungen beider Moleküle für SiH_4 beinahe ein doppelt so hoher Zeitaufwand notwendig ist. Es kann jedoch davon ausgegangen werden, dass die Eigenschaften beider Systeme durch die Valenzelektronen (VE) der beteiligten Atome beschrieben werden. Dabei haben der Kohlenstoff und das Silizium die gleiche Anzahl von 4 VE (C: $2s^2 2p^2$, Si: $3s^2 3p^2$). Entsprechend der VE werden beide Moleküle durch 8 Elektronen beschrieben. Die FC-Methode versucht das Konzept der Valenzelektronen auf die Rechnungen mit quantenmechanischen Programmen zu übertragen. Dabei wird ein Teil der AOs eines einzelnen Atoms bestimmt und als Rumpfbereich deklariert. Diese AOs werden im Rahmen einer vergleichsweise genauen Rechnung bestimmt. Die daraus resultierenden Koeffizienten der AOs werden zur eigentlichen Rechnung übertragen und während der gesamten Berechnung nicht optimiert. Somit werden also nur die übrigen AOs, welche nicht im Rumpfbereich liegen, im SCF-Zyklus beachtet und optimiert. Die gesamte Koeffizientenmatrix an einem k-Punkt $\mathbb{C}(\mathbf{k})$ vereinfacht sich dabei wie in Abbildung B.1 dargestellt. Diese Matrix transformiert die grundlegende Valenz-Basis $\{\phi^V\}$, welche $n_{bas}(core)$ Rumpf- und $n_{bas}(valence)$ Valenz-Elektronen beschreibt, zur Summe der Basen der Valenzorbitale $\chi_{i,valence}(\mathbf{k})$ und der Rumpforbitale $\chi_{i,core}(\mathbf{k})$.ⁱ

| $\mathbb{C}(\mathbf{k})$ | $n_{bas}(core)$ | $n_{bas}(valence)$ |
|--------------------------------|---|------------------------------------|
| $\chi_{i,core}(\mathbf{k})$ | $\mathbb{C}^{c/c}(\mathbf{k}) = \mathbb{1}$ | $\mathbb{C}^{v/c}(\mathbf{k}) = 0$ |
| $\chi_{i,valence}(\mathbf{k})$ | $\mathbb{C}^{c/v}(\mathbf{k}) \neq 0$ | $\mathbb{C}^{v/v+c}(\mathbf{k})$ |

Abbildung B.1.: Schematische Darstellung der gesamten Koeffizientenmatrix $\mathbb{C}(\mathbf{k})$ im Rahmen der FC Näherung.

Die Koeffizientenmatrix der Rumpfelektronen $\mathbb{C}^{c/c}(\mathbf{k})$, welche durch die dazugehörigen Basisfunktionen der Rumpf-AOs beschrieben werden, muss eine Einheitsmatrix sein, da jedes Rumpfelektronenorbital $\chi_{i,core}(\mathbf{k})$ lediglich durch sich selbst beschrieben werden darf. Aus diesem Grund darf die Submatrix $\mathbb{C}^{v/c}(\mathbf{k})$, welche den Anteil der Basisfunktionen des Valenzbereichs an den Rumpfelektronenorbitalen beschreibt, nur die Nullmatrix sein. Die Submatrix $\mathbb{C}^{v/v+c}(\mathbf{k})$ beschreibt den Anteil der Basisfunktionen des Valenzbereichs an den VE-Orbitalen $\chi_{i,valence}$, welche noch nicht orthogonal zu den Rumpforbitalen sind. Werden die VE orthogonalisiert bezüglich der Rumpfelektronen dargestellt, dann ist

ⁱEs werden immer so viele Orbitale beschrieben, wie es Basisfunktionen gibt. Sind also n_{bas} Basisfunktionen ϕ_v vorhanden, dann beschreiben diese auch n_{bas} Orbitale χ_i .

die Matrix $\mathbb{C}^{c/v}(\mathbf{k})$ gleich der Nullmatrix und kann vernachlässigt werden. Dazu wird die Gram-Schmidt-Orthogonalisierung verwendet, welche die Submatrix $\mathbb{C}^{v/v+c}(\mathbf{k})$ um die Matrix $\mathbb{C}^{corr}(\mathbf{k})$ korrigiert.

$$\mathbb{C}^{v/voc}(\mathbf{k}) = \mathbb{C}^{v/v+c}(\mathbf{k}) - \mathbb{C}^{corr}(\mathbf{k}) \quad (2.4)$$

Dabei bereinigt $\mathbb{C}^{corr}(\mathbf{k})$ den VE-Bereich vom Überlappungsbereich mit dem Rumpfelektronenbereich.

$$\mathbb{C}^{corr}(\mathbf{k}) = \mathbb{C}^{c/c}(\mathbf{k}) (\mathbb{S}_{c/c}(\mathbf{k}))^{-1} \mathbb{S}_{c/v}(\mathbf{k}) \quad (2.5)$$

Da sowohl $\mathbb{C}^{c/c}(\mathbf{k})$ als auch $\mathbb{S}_{c/c}(\mathbf{k})$ der Einheitsmatrix entspricht, vereinfacht sich die Korrekturmatrix zu:

$$\mathbb{T}^{corr}(\mathbf{k}) = \mathbb{S}_{c/v}(\mathbf{k}) \quad (2.6)$$

Gleichung 2.6 ist allerdings nur gültig, wenn die Rumpfelektronen zueinander orthogonal sind. Diese Bedingung ist erfüllt, solange die Rumpfelektronenorbitale unterschiedlicher Zentren nicht überlappen bzw. der Abstand zwischen zwei Atomen nicht zu klein wird.

Die neue Koeffizientenmatrix $\mathbb{C}^{v/voc}(\mathbf{k})$ beschreibt nun die orthogonalisierten VE-Orbitale bezüglich der Rumpfelektronenorbitale in der Basis der orthogonalisierten Basisfunktionen $\{\phi^{voc}(\mathbf{k})\}$. Diese Darstellung wird auch in den Kapiteln 3 und 6 als Grundlage für die Implementierung der pEDA und pEDANOCV gewählt. Nun können, unabhängig von den Rumpforbitalen, die Valenzorbitale optimiert werden, wodurch der Rechenaufwand vermindert wird.

| $\mathbb{C}^{v/voc}(\mathbf{k})$ | nbas(core) | nbas(valence) |
|----------------------------------|---|------------------------------------|
| $\chi_{i,core}(\mathbf{k})$ | $\mathbb{C}^{c/c}(\mathbf{k}) = \mathbb{1}$ | $\mathbb{C}^{v/c}(\mathbf{k}) = 0$ |
| $\chi_{i,valence}(\mathbf{k})$ | $\mathbb{C}^{c/v}(\mathbf{k}) = 0$ | $\mathbb{C}^{v/voc}(\mathbf{k})$ |

Abbildung B.2.: Schematische Darstellung der Koeffizientenmatrix $\mathbb{C}(\mathbf{k})$ im Rahmen der FC Näherung, welche orthogonalisierte Valenz- und Rumpforbitale beschreibt.

Danksagung

Ich möchte der Deutschen Forschungsgemeinschaft, im Rahmen des Förderprojektes TO715/1-1, und dem Graduiertenkolleg, "Funktionalisierung von Halbleitern"(GRK 1782), für die finanzielle Unterstützung danken.

Eine lange Zeit ist vergangen seit ich in Marburg angefangen habe zu studieren. Nach nun etwas mehr als einer Dekade endet der Aufenthalt in dieser Universität. Auf diesem Wege möchte ich all denen danken, welche mich auf diesem spannenden Weg begleitet haben.

In erster Linie danke ich meinem Betreuer Dr. Ralf Tonner für sein Vertrauen in mich, dass ich eine Arbeit anfertigen durfte, welche viel mehr mit Programmieren zu tun hatte, als wir es am Anfang angenommen haben. Auch für das Verständnis, dass ich erst mein Basiswissen bezüglich der Programmieren und der theoretischen Modellvorstellungen ausweiten musste, bevor endgültig der Knoten geplatzt ist. Das der Knoten platze hat auch etwas mit meinem Aufenthalt in der Arbeitsgruppe von Prof. Tom Ziegler zu tun, welcher leider vor Beendigung dieser Arbeit verstorben ist. Deshalb hoffe ich, dass er trotzdem auch jetzt noch meinen Dank erhalten kann. Auch die Kooperation, Treffen und Korrespondenzen mit SCM, allen voran mit Pier Philipsen, haben mir sehr geholfen.

Ich danke auf Prof. Dr. Gernot Frenking für die Übernahme des Zweitgutachtens, für die Grundausbildung im Bereich der theoretischen Chemie und vor allem für die Vorlesung über die chemische Bindung, welche mich überhaupt erst zur Wahl dieses Promotionsthemas motiviert hat.

Ich danke auch allen Mitgliedern der Arbeitskreise der theoretischen Chemie für die lustige, kreative und angenehme Arbeitsatmosphäre. Ganz besonders möchte ich dabei Reuti, Gerda und Andrea danken, ohne die die Nutzung strombetriebener Ressourcen, diverser Software und die allgemeine Organisation um so viel schwerer gewesen wäre. Auch Andreas, Phil, Christoph, Josua, Lukas, Slimane, Markus, Paul, Nicole, Sebastian, Salman, Hauke, Timur, Martin, Moritz und Taka sei gedankt für die vielen Kommentare, Fragen, Hinweise und auch für die besonderen Momente auf den Tagungen oder diversen Fußballturnieren.

Über viele Jahre meines Studiums konnte ich meinen Kopf bei einem gepflegten Spiel Doppelkopf oder diversen Computer- und Brettspielen wieder frei bekommen. Und auch die ein oder andere Feier hat mich immer mal wieder aus meiner Theorie-Wolke herausgeholt. Deshalb danke ich meinem ganzen Freundeskreis: Till, Pascal, Wenjie, Kristian und Rita, Yann und Femke, Nick und Marlene, Fidi, Fidschi und Sven. Mögen sich unsere Wege in Zukunft auch weiter aufteilen, so erinnere ich mich gerne an die alten Zeiten.

Das Beste hebt man sich bekanntlich bis zum Schluss auf. Ein großer Dank geht an

meine Familie und meine Freundin, Sabrina. Ich bin zwar ein grundlegend ausgewogener Mensch, aber dass kann ich nur sein, weil ich mich in eurer Nähe geborgen und sicher fühlen kann. Ich danke euch für eure Unterstützung und das Vertrauen in mich.

C. Tabellen- und Abbildungsanhang

Tabelle C.1.: Kartesische Koordinaten der molekularen Testsysteme H_3N-BH_3 , $(CO)_5Cr-CO$ und H_3C-CH_3 zur Validierung der pEDA. (BP86/TZ2P)

| Zellenvektoren | | | | H_3N-BH_3 | | | |
|----------------|-----------|-----------|-----------|-------------|----------|----------|-----------|
| | x | y | z | | | | |
| Vektor 1 | 0.00000 | 0.00000 | 50.00000 | | | | |
| Atom | x | y | z | Atom | x | y | z |
| N | 0.195469 | 0.058015 | 0.163688 | B | 0.797982 | 1.275357 | -0.784407 |
| H | 0.439515 | 0.199767 | 1.146548 | H | 0.445596 | 0.996156 | -1.913910 |
| H | -0.824020 | 0.010240 | 0.100269 | H | 0.287754 | 2.290606 | -0.352155 |
| H | 0.567605 | -0.850881 | -0.121069 | H | 2.002277 | 1.229646 | -0.624807 |

| Zellenvektoren | | | | $(CO)_5Cr-CO$ | | | |
|----------------|-----------|-----------|-----------|---------------|-----------|-----------|-----------|
| | x | y | z | | | | |
| Vektor 1 | 0.00000 | 0.00000 | 50.00000 | | | | |
| Atom | x | y | z | Atom | x | y | z |
| Cr | -0.000012 | -0.000015 | 0.000008 | O | 3.039784 | 0.268232 | -0.127395 |
| C | 1.893360 | 0.166993 | -0.079334 | O | -0.281184 | 3.020421 | -0.355597 |
| C | 0.059059 | 0.227509 | 1.887814 | O | -3.039846 | -0.267777 | 0.127583 |
| C | 0.175074 | -1.881359 | 0.221318 | O | 0.094850 | 0.365194 | 3.030881 |
| C | -0.058981 | -0.227638 | -1.887777 | O | 0.281064 | -3.020510 | 0.355305 |
| C | -1.893398 | -0.166846 | 0.079446 | O | -0.094611 | -0.365473 | -3.030831 |
| C | -0.175138 | 1.881294 | -0.221433 | | | | |

| Zellenvektoren | | | | H_3C-CH_3 | | | |
|----------------|---------|---------|----------|-------------|---------|---------|--------|
| | x | y | z | | | | |
| Vektor 1 | 0.00000 | 0.00000 | 50.00000 | | | | |
| Atom | x | y | z | Atom | x | y | z |
| C | 0.0000 | 0.0000 | -1.0099 | C | 0.0000 | -0.0000 | 0.5216 |
| H | -0.2228 | 0.9986 | -1.4109 | H | 0.2226 | -0.9987 | 0.9225 |
| H | 0.9762 | -0.3063 | -1.4109 | H | 0.7535 | 0.6921 | 0.9225 |
| H | -0.7534 | -0.6923 | -1.4109 | H | -0.9762 | 0.3065 | 0.9225 |

Tabelle C.2.: Ergebnisse der pEDA der drei Testsysteme **4**, **8** und **6** für verschiedene Kspace-Parameter.

| | K-Dichte | ΔE_{int} | ΔE_{Pauli} | ΔE_{elstat} | ΔE_{orb} |
|----------|----------|------------------|--------------------|---------------------|------------------|
| 4 | 1.5 | -194.0 | 1358.2 | -675.8 | -876.3 |
| | 4.6 | -136.7 | 1335.5 | -664.0 | -808.1 |
| | 7.7 | -133.8 | 1302.0 | -664.1 | -771.7 |
| | 10.7 | -132.3 | 1269.4 | -663.9 | -737.8 |
| | 13.8 | -131.8 | 1253.3 | -663.8 | -721.3 |
| | 16.9 | -131.4 | 1242.7 | -663.9 | -710.3 |
| | 20.0 | -130.8 | 1241.4 | -663.8 | -708.5 |
| | 23.0 | -130.8 | 1238.0 | -663.8 | -705.0 |
| 8 | 2.3 | -534.2 | 2104.3 | -844.1 | -1794.4 |
| | 4.6 | -536.3 | 2190.3 | -843.2 | -1883.4 |
| | 6.9 | -531.2 | 2159.7 | -833.5 | -1857.4 |
| | 9.2 | -532.2 | 2109.0 | -834.7 | -1806.6 |
| | 11.5 | -532.0 | 2119.3 | -833.4 | -1817.9 |
| | 13.8 | -532.0 | 2093.2 | -833.6 | -1791.6 |
| | 16.1 | -531.8 | 2087.4 | -833.2 | -1786.2 |
| | 18.4 | -531.9 | 2078.4 | -833.4 | -1776.8 |
| 6 | 20.7 | -531.7 | 2081.3 | -833.2 | -1779.9 |
| | 1.8 | -22.6 | 46.0 | -42.2 | -26.5 |
| | 3.6 | -22.3 | 46.4 | -42.3 | -26.5 |
| | 5.4 | -22.2 | 46.6 | -42.3 | -26.4 |
| | 7.2 | -22.2 | 46.6 | -42.3 | -26.4 |
| | 9.0 | -22.2 | 46.6 | -42.3 | -26.4 |

Tabelle C.3.: Ergebnisse der pEDA des Testsystems 5 für verschiedene Kspace-Parameter.

| | K-Dichte | ΔE_{int} | ΔE_{Pauli} | ΔE_{elstat} | ΔE_{orb} |
|--|----------|------------------|--------------------|---------------------|------------------|
| | 8.3 | -114.6 | 1049.9 | -605.5 | -559.0 |
| | 11.6 | -115.1 | 1027.6 | -605.5 | -537.1 |
| | 14.9 | -115.1 | 1023.3 | -605.6 | -532.8 |
| | 18.2 | -115.1 | 1022.1 | -605.6 | -531.7 |
| | 21.5 | -115.2 | 1019.8 | -605.6 | -529.3 |

Tabelle C.4.: Kartesische Koordinaten des zweidimensionalen Systems Wasserstoffmolekül auf $c(3 \times 2)$ -Cu(001) und $c(3 \times 2)$ -Pd(001).

| Zellenvektoren | | | | | | | |
|----------------|---------|---------|---------|--|--------------------|--|--|
| | x | y | z | | H ₂ +Cu | | |
| Vektor 1 | 7.65796 | 0.00000 | 0.00000 | | | | |
| Vektor 2 | 0.00000 | 5.10531 | 0.00000 | | | | |

| Atom | x | y | z | Atom | x | y | z |
|------|------------|-------------|----------------------|------|-------------|-------------|-------------|
| H | -d(HH)/2 | -1.2763 | d(MeH ₂) | Cu | -3.82898322 | 1.27632774 | -1.80500000 |
| H | d(HH)/2 | -1.2763 | d(MeH ₂) | Cu | 2.55265548 | 0.00000000 | 0.00000000 |
| Cu | 0.00000000 | 0.00000000 | 0.00000000 | Cu | -3.82898322 | -1.27632774 | -1.80500000 |
| Cu | 1.27632774 | -1.27632774 | -1.80500000 | Cu | -2.55265548 | -2.55265548 | 0.00000000 |
| Cu | 0.00000000 | -2.55265548 | 0.00000000 | Cu | -1.27632774 | 1.27632774 | -1.80500000 |
| Cu | 1.27632774 | 1.27632774 | -1.80500000 | Cu | -2.55265548 | 0.00000000 | 0.00000000 |
| Cu | 2.55265548 | -2.55265548 | 0.00000000 | Cu | -1.27632774 | -1.27632774 | -1.80500000 |

| Zellenvektoren | | | | | | | |
|----------------|---------|---------|---------|--|--------------------|--|--|
| | x | y | z | | H ₂ +Pd | | |
| Vektor 1 | 8.25193 | 0.00000 | 0.00000 | | | | |
| Vektor 2 | 0.00000 | 5.50129 | 0.00000 | | | | |

| Atom | x | y | z | Atom | x | y | z |
|------|------------|-------------|----------------------|------|-------------|-------------|-------------|
| H | -d(HH)/2 | -1.37532269 | d(MeH ₂) | Pd | 4.12596807 | 1.37532269 | -1.94500000 |
| H | d(HH)/2 | -1.37532269 | d(MeH ₂) | Pd | 2.75064538 | 0.00000000 | 0.00000000 |
| Pd | 0.00000000 | 0.00000000 | 0.00000000 | Pd | 4.12596807 | -1.37532269 | -1.94500000 |
| Pd | 1.37532269 | -1.37532269 | -1.94500000 | Pd | -2.75064538 | -2.75064538 | 0.00000000 |
| Pd | 0.00000000 | -2.75064538 | 0.00000000 | Pd | -1.37532269 | 1.37532269 | -1.94500000 |
| Pd | 1.37532269 | 1.37532269 | -1.94500000 | Pd | -2.75064538 | 0.00000000 | 0.00000000 |
| Pd | 2.75064538 | -2.75064538 | 0.00000000 | Pd | -1.37532269 | -1.37532269 | -1.94500000 |

III. Appendix

Tabelle C.5.: Kartesische Koordinaten des zweidimensionalen Systems CO auf MgO(001) bei drei unterschiedlichen Bedeckungsgraden $\theta = 1/2, 1/4$.

| Zellenvektoren | | | | $\theta = 1/2, c(\sqrt{2} \times \sqrt{2})$ | | | |
|----------------|---------|----------|---------|---|--|--|--|
| | x | y | z | | | | |
| Vektor 1 | 3.00520 | -3.00520 | 0.00000 | | | | |
| Vektor 2 | 3.00520 | 3.00520 | 0.00000 | | | | |

| Atom | x | y | z | Atom | x | y | z |
|------|---------|----------|----------|------|---------|----------|----------|
| Mg | 0.00000 | 0.00000 | 0.00000 | O | 0.00000 | 0.00000 | -2.12400 |
| Mg | 1.50260 | -1.50260 | -2.12400 | O | 1.50260 | -1.50260 | -4.25000 |
| Mg | 0.00000 | 0.00000 | -4.24800 | O | 1.50260 | 1.50260 | 0.00200 |
| Mg | 3.00520 | 0.00000 | 0.00000 | O | 3.00520 | 0.00000 | -2.12400 |
| Mg | 1.50260 | 1.50260 | -2.12400 | O | 1.50260 | 1.50260 | -4.25000 |
| Mg | 3.00520 | 0.00000 | -4.24800 | C | 0.00000 | 0.00000 | 2.61000 |
| O | 1.50260 | -1.50260 | 0.00200 | O | 0.00000 | 0.00000 | 3.73700 |

| Zellenvektoren | | | | $\theta = 1/4, c(2 \times 2)$ | | | |
|----------------|---------|---------|---------|-------------------------------|--|--|--|
| | x | y | z | | | | |
| Vektor 1 | 6.01040 | 0.00000 | 0.00000 | | | | |
| Vektor 2 | 0.00000 | 6.01040 | 0.00000 | | | | |

| Atom | x | y | z | Atom | x | y | z |
|------|---------|---------|----------|------|---------|---------|----------|
| Mg | 0.00000 | 0.00000 | 0.00000 | O | 0.00000 | 0.00000 | -2.12500 |
| Mg | 1.50260 | 4.50780 | -2.12500 | O | 1.50260 | 4.50780 | -4.25000 |
| Mg | 0.00000 | 0.00000 | -4.25000 | O | 1.50260 | 1.50260 | 0.00000 |
| Mg | 0.00000 | 3.00520 | 0.00000 | O | 0.00000 | 3.00520 | -2.12500 |
| Mg | 1.50260 | 1.50260 | -2.12500 | O | 1.50260 | 1.50260 | -4.25000 |
| Mg | 0.00000 | 3.00520 | -4.25000 | O | 4.50780 | 4.50780 | 0.00000 |
| Mg | 3.00520 | 0.00000 | 0.00000 | O | 3.00520 | 0.00000 | -2.12500 |
| Mg | 4.50780 | 4.50780 | -2.12500 | O | 4.50780 | 4.50780 | -4.25000 |
| Mg | 3.00520 | 0.00000 | -4.25000 | O | 4.50780 | 1.50260 | 0.00000 |
| Mg | 3.00520 | 3.00520 | 0.00000 | O | 3.00520 | 3.00520 | -2.12500 |
| Mg | 4.50780 | 1.50260 | -2.12500 | O | 4.50780 | 1.50260 | -4.25000 |
| Mg | 3.00520 | 3.00520 | -4.25000 | C | 0.00000 | 0.00000 | 2.61000 |
| O | 1.50260 | 4.50780 | 0.00000 | O | 0.00000 | 0.00000 | 3.73700 |

Tabelle C.6.: Kartesische Koordinaten des zweidimensionalen Systems CO auf MgO(001) bei drei unterschiedlichen Bedeckungsgraden $\theta = 1/8$.

| Zellenvektoren | | | | $\theta = 1/8, c(2\sqrt{2} \times 2\sqrt{2})$ | | | |
|----------------|---------|----------|---------|---|--|--|--|
| | x | y | z | | | | |
| Vektor 1 | 6.01040 | -6.01040 | 0.00000 | | | | |
| Vektor 2 | 6.01040 | 6.01040 | 0.00000 | | | | |

| Atom | x | y | z | Atom | x | y | z |
|------|---------|----------|----------|------|---------|----------|----------|
| Mg | 0.00000 | 0.00000 | 0.00000 | O | 0.00000 | 0.00000 | -2.12500 |
| Mg | 1.50260 | -1.50260 | -2.12500 | O | 1.50260 | -1.50260 | -4.25000 |
| Mg | 0.00000 | 0.00000 | -4.25000 | O | 1.50260 | 1.50260 | 0.00000 |
| Mg | 3.00520 | 0.00000 | 0.00000 | O | 3.00520 | 0.00000 | -2.12500 |
| Mg | 1.50260 | 1.50260 | -2.12500 | O | 1.50260 | 1.50260 | -4.25000 |
| Mg | 3.00520 | 0.00000 | -4.25000 | O | 4.50780 | 1.50260 | 0.00000 |
| Mg | 3.00520 | 3.00520 | 0.00000 | O | 3.00520 | 3.00520 | -2.12500 |
| Mg | 4.50780 | 1.50260 | -2.12500 | O | 4.50780 | 1.50260 | -4.25000 |
| Mg | 3.00520 | 3.00520 | -4.25000 | O | 4.50780 | 4.50780 | 0.00000 |
| Mg | 6.01040 | 3.00520 | 0.00000 | O | 6.01040 | 3.00520 | -2.12500 |
| Mg | 4.50780 | 4.50780 | -2.12500 | O | 4.50780 | 4.50780 | -4.25000 |
| Mg | 6.01040 | 3.00520 | -4.25000 | O | 4.50780 | -4.50780 | 0.00000 |
| Mg | 3.00520 | -3.00520 | 0.00000 | O | 3.00520 | -3.00520 | -2.12500 |
| Mg | 4.50780 | -4.50780 | -2.12500 | O | 4.50780 | -4.50780 | -4.25000 |
| Mg | 3.00520 | -3.00520 | -4.25000 | O | 4.50780 | -1.50260 | 0.00000 |
| Mg | 6.01040 | -3.00520 | 0.00000 | O | 6.01040 | -3.00520 | -2.12500 |
| Mg | 4.50780 | -1.50260 | -2.12500 | O | 4.50780 | -1.50260 | -4.25000 |
| Mg | 6.01040 | -3.00520 | -4.25000 | O | 7.51300 | -1.50260 | 0.00000 |
| Mg | 6.01040 | 0.00000 | 0.00000 | O | 6.01040 | 0.00000 | -2.12500 |
| Mg | 7.51300 | -1.50260 | -2.12500 | O | 7.51300 | -1.50260 | -4.25000 |
| Mg | 6.01040 | 0.00000 | -4.25000 | O | 7.51300 | 1.50260 | 0.00000 |
| Mg | 9.01561 | 0.00000 | 0.00000 | O | 9.01561 | 0.00000 | -2.12500 |
| Mg | 7.51300 | 1.50260 | -2.12500 | O | 7.51300 | 1.50260 | -4.25000 |
| Mg | 9.01561 | 0.00000 | -4.25000 | C | 0.00000 | 0.00000 | 2.61000 |
| O | 1.50260 | -1.50260 | 0.00000 | O | 0.00000 | 0.00000 | 3.73700 |

Tabelle C.7.: Konvergenzstudie der pEDA-Ergebnisse für das System **6** repräsentiert durch drei Superzellen mit Bedeckungsgraden von $\Theta = \frac{1}{2}$, $\frac{1}{4}$ und $\frac{1}{9}$.

| | KSPACE | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
|------------------------|---------------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| $\Theta = \frac{1}{2}$ | ΔE_{int} | 15.7 | -11.2 | -9.7 | -10.0 | -10.0 |
| | ΔE_{Pauli} | 77.3 | 51.7 | 52.3 | 52.1 | 52.0 |
| | ΔE_{elstat} | -41.3 | -34.6 | -34.5 | -34.5 | -34.5 |
| | ΔE_{orb} | -20.3 | -28.4 | -27.4 | -27.6 | -27.6 |
| $\Theta = \frac{1}{4}$ | ΔE_{int} | -16.2 | -17.3 | -16.9 | -17.0 | -16.9 |
| | ΔE_{Pauli} | 50.8 | 48.4 | 49.0 | 48.8 | 48.8 |
| | ΔE_{elstat} | -40.3 | -39.6 | -39.8 | -39.7 | -39.4 |
| | ΔE_{orb} | -26.7 | -26.1 | -26.1 | -26.1 | -26.3 |
| $\Theta = \frac{1}{9}$ | ΔE_{int} | -22.6 | -22.3 | -22.2 | -22.2 | -22.2 |
| | ΔE_{Pauli} | 46.0 | 46.4 | 46.6 | 46.6 | 46.6 |
| | ΔE_{elstat} | -42.2 | -42.3 | -42.3 | -42.3 | -42.3 |
| | ΔE_{orb} | -26.5 | -26.5 | -26.4 | -26.4 | -26.4 |

Tabelle C.8.: Kartesische Koordinaten des zweidimensionalen Systems CO auf $c(4\times 2)$ -Si(001) (7). (PBE/PAW(350 eV))

| Zellenvektoren | | | |
|-----------------------|----------|---------|----------|
| | x | y | z |
| Vektor 1 | 15.32334 | 0.00000 | 0.00000 |
| Vektor 2 | 0.00000 | 7.66167 | 0.00000 |
| Vektor 3 ^a | 0.00000 | 0.00000 | 20.07011 |

| Atom | x | y | z | Atom | x | y | z |
|------|----------|----------|---------|------|----------|---------|----------|
| Si | 1.91542 | 0.00000 | 1.35440 | Si | 5.65188 | 0.13043 | 6.82088 |
| Si | 1.91542 | 3.83084 | 1.35440 | Si | 5.65189 | 3.70039 | 6.82087 |
| Si | 5.74625 | 0.00000 | 1.35440 | Si | 9.65136 | 0.12135 | 6.81297 |
| Si | 5.74625 | 3.83084 | 1.35440 | Si | 9.65136 | 3.70947 | 6.81297 |
| Si | 9.57709 | 0.00000 | 1.35440 | Si | 13.32234 | 7.53938 | 6.81920 |
| Si | 9.57709 | 3.83084 | 1.35440 | Si | 2.02030 | 7.53128 | 6.77438 |
| Si | 13.40793 | 0.00000 | 1.35440 | Si | 13.32234 | 3.95313 | 6.81920 |
| Si | 13.40793 | 3.83084 | 1.35440 | Si | 10.52299 | 5.74626 | 7.53949 |
| Si | 1.91542 | 1.91542 | 2.70881 | Si | 2.80221 | 1.91542 | 7.72995 |
| Si | 1.91542 | 5.74625 | 2.70881 | Si | 4.78496 | 5.74627 | 7.51161 |
| Si | 5.74625 | 1.91542 | 2.70881 | Si | 12.44790 | 1.91542 | 7.54043 |
| Si | 5.74625 | 5.74625 | 2.70881 | Si | 2.55556 | 5.74625 | 8.25591 |
| Si | 9.57709 | 1.91542 | 2.70881 | Si | 5.16254 | 1.91542 | 8.36137 |
| Si | 9.57709 | 5.74625 | 2.70881 | Si | 10.20985 | 1.91542 | 8.29080 |
| Si | 13.40793 | 1.91542 | 2.70881 | Si | 12.76097 | 5.74625 | 8.29792 |
| Si | 13.40793 | 5.74625 | 2.70881 | H | 0.78013 | 0.01328 | 0.41098 |
| Si | 11.50142 | 5.74625 | 3.99954 | H | 0.78013 | 3.81755 | 0.41098 |
| Si | 3.83703 | 1.91542 | 3.99632 | H | 6.88155 | 7.64839 | 0.41098 |
| Si | 11.48323 | 1.91542 | 3.99969 | H | 6.88155 | 3.84412 | 0.41098 |
| Si | 3.82726 | 5.74625 | 4.00111 | H | 8.44180 | 7.64839 | 0.41098 |
| Si | 7.66052 | 1.91542 | 4.11336 | H | 8.44180 | 3.84412 | 0.41098 |
| Si | 0.00243 | 5.74625 | 4.11763 | H | 14.54322 | 0.01328 | 0.41098 |
| Si | 15.32136 | 1.91542 | 4.14012 | H | 14.54322 | 3.81755 | 0.41098 |
| Si | 7.65935 | 5.74625 | 4.14159 | H | 4.59221 | 3.84089 | 0.43781 |
| Si | 3.84027 | -0.00056 | 5.30486 | H | 10.73113 | 7.65162 | 0.43781 |
| Si | 3.84027 | 3.83140 | 5.30486 | H | 10.73113 | 3.84089 | 0.43781 |
| Si | 11.48975 | 7.66151 | 5.31607 | H | 12.25388 | 0.01006 | 0.43781 |
| Si | 11.48975 | 3.83100 | 5.31607 | H | 12.25388 | 3.82078 | 0.43781 |
| Si | 15.32020 | 3.83987 | 5.53642 | H | 3.06946 | 0.01006 | 0.43781 |
| Si | 15.32020 | 7.65264 | 5.53642 | H | 3.06946 | 3.82078 | 0.43781 |
| Si | 7.65084 | 0.01443 | 5.53145 | H | 4.59221 | 7.65162 | 0.43781 |
| Si | 7.65084 | 3.81641 | 5.53146 | C | 1.93135 | 1.91542 | 9.36226 |
| Si | 2.02030 | 3.96123 | 6.77438 | O | 1.34755 | 1.91542 | 10.36182 |

^a Zur Strukturoptimierung mit dem Programm VASP ist es notwendig einen sogenannten slab-Ansatz zu verwenden, welcher ein zweidimensionales System innerhalb einer Rechnung mit dreidimensionaler periodischer Randbedingung simuliert.

Tabelle C.9.: Kartesische Koordinaten des Systems CO auf $Si_{15}H_{16}$ (7-cluster).

| Zellenvektoren | | | | | | | |
|----------------|------------|-------------|-------------|------|------------|-------------|-------------|
| Vektor 1 | x | y | z | | | | |
| | 0.00000 | 0.00000 | 50.00000 | | | | |
| Atom | x | y | z | Atom | x | y | z |
| Si | 5.13882409 | 3.99060364 | 2.98921273 | H | 4.54178475 | -1.62520636 | -0.65724018 |
| Si | 1.50723409 | 4.25144364 | 2.94272273 | H | 2.09443378 | 2.20563364 | -0.65914260 |
| Si | 4.64947409 | 2.20563364 | 4.52971273 | H | 3.31889238 | 5.34495459 | 0.64027547 |
| Si | 5.13881409 | 0.42064364 | 2.98922273 | H | 0.24641850 | 4.17582360 | 2.17134366 |
| Si | 1.50723409 | 0.15982364 | 2.94272273 | H | 4.83806749 | -4.76811658 | 3.93601064 |
| Si | 3.32720409 | 4.12161364 | 1.47320273 | H | 1.99152539 | -4.67733894 | 3.53457376 |
| Si | 3.32396409 | 2.20563364 | 0.16466273 | H | 4.58741489 | 5.29188179 | 3.42855661 |
| Si | 3.31419409 | -1.62520636 | 0.16945273 | H | 3.32513734 | -4.76222105 | 0.63851165 |
| Si | 4.27189409 | -1.62518636 | 3.67995273 | H | 0.24641850 | -3.48584639 | 2.17134366 |
| Si | 2.28914409 | 2.20563364 | 3.89829273 | H | 0.24641850 | 0.23544366 | 2.17134366 |
| Si | 5.13882409 | -3.67106636 | 2.98921273 | H | 6.38103979 | 0.34855706 | 2.18792451 |
| Si | 2.04249409 | -1.62520636 | 4.42425273 | H | 6.38105310 | -3.59896681 | 2.18792080 |
| Si | 3.32720409 | 0.28965364 | 1.47320273 | H | 1.83998703 | 5.36112986 | 3.86373954 |
| Si | 1.50723409 | -3.41022636 | 2.94272273 | H | 6.38105309 | 4.06270319 | 2.18792080 |
| Si | 3.32720409 | -3.54005636 | 1.47320273 | C | 1.41828409 | 2.20563364 | 5.53060273 |
| H | 2.08803602 | -1.62520636 | -0.65936353 | O | 0.83448409 | 2.20563364 | 6.53016273 |
| H | 4.55102167 | 2.20563364 | -0.66282123 | | | | |

Tabelle C.10.: Ergebnisse der pEDA des Systems 7 für verschiedene Kspace-Parameter.

| KSPACE | ΔE_{int} | ΔE_{Pauli} | ΔE_{elstat} | ΔE_{orb} |
|--------|------------------|--------------------|---------------------|------------------|
| 1 | -115.8 | 856.2 | -443.7 | -528.3 |
| 2 | -111.7 | 841.8 | -434.8 | -518.7 |
| 3 | -103.4 | 859.1 | -442.5 | -520.0 |
| 4 | -105.3 | 855.5 | -440.9 | -519.9 |
| 5 | -105.2 | 855.7 | -441.0 | -519.9 |

Tabelle C.11.: Kartesische Koordinaten des zweidimensionalen Systems Ethin auf $c(4\times 2)$ - $Si(001)$ (**8**). (PBE/PAW(350 eV))

| Zellenvektoren | | | | | | | |
|-----------------------|----------|---------|----------|--|--|--|--|
| | x | y | z | | | | |
| Vektor 1 | 15.32334 | 0.00000 | 0.00000 | | | | |
| Vektor 2 | 0.00000 | 7.66167 | 0.00000 | | | | |
| Vektor 3 ^a | 0.00000 | 0.00000 | 20.07011 | | | | |

| Atom | x | y | z | Atom | x | y | z |
|------|---------|---------|--------|------|---------|--------|---------|
| Si | 1.9154 | 0.0000 | 1.3544 | Si | 5.6801 | 3.8075 | 6.8019 |
| Si | 1.9154 | 3.8308 | 1.3544 | Si | 9.6669 | 0.1251 | 6.8267 |
| Si | 5.7463 | 0.0000 | 1.3544 | Si | 9.6669 | 3.7057 | 6.8267 |
| Si | 5.7463 | 3.8308 | 1.3544 | Si | 13.3181 | 7.5380 | 6.8229 |
| Si | 9.5771 | 0.0000 | 1.3544 | Si | 1.9775 | 7.5704 | 6.8373 |
| Si | 9.5771 | 3.8308 | 1.3544 | Si | 13.3181 | 3.9546 | 6.8229 |
| Si | 13.4079 | 0.0000 | 1.3544 | Si | 10.5342 | 5.7463 | 7.5727 |
| Si | 13.4079 | 3.8308 | 1.3544 | Si | 2.5396 | 1.9154 | 7.9066 |
| Si | 1.9154 | 1.9154 | 2.7088 | Si | 4.6711 | 5.7463 | 7.6115 |
| Si | 1.9154 | 5.7463 | 2.7088 | Si | 12.4478 | 1.9154 | 7.5726 |
| Si | 5.7463 | 1.9154 | 2.7088 | Si | 2.4369 | 5.7463 | 8.3107 |
| Si | 5.7463 | 5.7463 | 2.7088 | Si | 4.9041 | 1.9154 | 7.9281 |
| Si | 9.5771 | 1.9154 | 2.7088 | Si | 10.1900 | 1.9154 | 8.3212 |
| Si | 9.5771 | 5.7463 | 2.7088 | Si | 12.7829 | 5.7463 | 8.3094 |
| Si | 13.4079 | 1.9154 | 2.7088 | H | 0.7801 | 0.0133 | 0.4110 |
| Si | 13.4079 | 5.7463 | 2.7088 | H | 0.7801 | 3.8176 | 0.4110 |
| Si | 11.5012 | 5.7463 | 4.0001 | H | 6.8815 | 7.6484 | 0.4110 |
| Si | 3.8368 | 1.9154 | 4.0141 | H | 6.8815 | 3.8441 | 0.4110 |
| Si | 11.4841 | 1.9154 | 3.9970 | H | 8.4418 | 7.6484 | 0.4110 |
| Si | 3.8293 | 5.7463 | 4.0172 | H | 8.4418 | 3.8441 | 0.4110 |
| Si | 7.6569 | 1.9154 | 4.1214 | H | 14.5432 | 0.0133 | 0.4110 |
| Si | -0.0063 | 5.7463 | 4.1140 | H | 14.5432 | 3.8176 | 0.4110 |
| Si | -0.0036 | 1.9154 | 4.1535 | H | 4.5922 | 3.8409 | 0.4378 |
| Si | 7.6686 | 5.7463 | 4.1266 | H | 10.7311 | 7.6516 | 0.4378 |
| Si | 3.7855 | 0.0014 | 5.3352 | H | 10.7311 | 3.8409 | 0.4378 |
| Si | 3.7855 | 3.8295 | 5.3352 | H | 12.2539 | 0.0101 | 0.4378 |
| Si | 11.4904 | 0.0016 | 5.3135 | H | 12.2539 | 3.8208 | 0.4378 |
| Si | 11.4904 | 3.8292 | 5.3135 | H | 3.0695 | 0.0101 | 0.4378 |
| Si | -0.0062 | 3.8554 | 5.5414 | H | 3.0695 | 3.8208 | 0.4378 |
| Si | -0.0062 | 7.6371 | 5.5414 | H | 4.5922 | 7.6516 | 0.4378 |
| Si | 7.6811 | -0.0011 | 5.5292 | H | 2.4457 | 1.9154 | 10.6567 |
| Si | 7.6811 | 3.8320 | 5.5292 | H | 5.0288 | 1.9154 | 10.6751 |
| Si | 1.9775 | 3.9221 | 6.8373 | C | 3.0616 | 1.9154 | 9.7465 |
| Si | 5.6801 | 0.0233 | 6.8019 | C | 4.4197 | 1.9154 | 9.7611 |

^a Zur Strukturoptimierung mit dem Programm VASP ist es notwendig einen sogenannten slab-Ansatz zu verwenden, welcher ein zweidimensionales System innerhalb einer Rechnung mit dreidimensionaler periodischer Randbedingung simuliert.

Tabelle C.12.: Kartesische Koordinaten des Systems Ethin auf $\text{Si}_{15}\text{H}_{16}$ (**8-cluster**).

| Zellenvektoren | | | | | | | |
|----------------|---------|---------|----------|--|--|--|--|
| | x | y | z | | | | |
| Vektor 1 | 0.00000 | 0.00000 | 50.00000 | | | | |

| Atom | x | y | z | Atom | x | y | z |
|------|---------|----------|---------|------|---------|----------|----------|
| Si | 1.97750 | -3.73954 | 6.83730 | H | 5.18816 | -5.05360 | 7.51583 |
| Si | 2.53960 | 1.91540 | 7.90660 | H | 2.61257 | 1.91540 | 3.18242 |
| Si | 3.82930 | -1.91534 | 4.01720 | H | 5.05171 | -1.91534 | 3.18287 |
| Si | 4.90410 | 1.91540 | 7.92810 | H | 5.05861 | 1.91540 | 3.17889 |
| Si | 4.67110 | -1.91534 | 7.61150 | H | 2.33267 | -5.00751 | 7.51295 |
| Si | 2.43690 | -1.91534 | 8.31070 | H | 2.26204 | 5.05197 | 7.74989 |
| Si | 3.83680 | 1.91540 | 4.01410 | H | 2.60751 | -1.91534 | 3.18195 |
| Si | 3.78550 | -3.83214 | 5.33520 | H | 3.81336 | 5.04880 | 4.49679 |
| Si | 5.68010 | -3.85414 | 6.80190 | H | 0.73895 | -3.78118 | 6.02818 |
| Si | 3.78550 | 0.00140 | 5.33520 | H | 0.73895 | -0.04959 | 6.02818 |
| Si | 3.78550 | 3.82950 | 5.33520 | H | 0.73895 | 3.88045 | 6.02818 |
| Si | 1.97750 | -0.09124 | 6.83730 | H | 6.92884 | 0.00807 | 6.00766 |
| Si | 1.97750 | 3.92210 | 6.83730 | H | 6.92883 | 3.82278 | 6.00766 |
| Si | 5.68010 | 0.02330 | 6.80190 | C | 4.41970 | 1.91540 | 9.76110 |
| Si | 5.68010 | 3.80750 | 6.80190 | C | 3.06160 | 1.91540 | 9.74650 |
| H | 6.92883 | -3.83885 | 6.00766 | H | 5.02880 | 1.91540 | 10.67510 |
| H | 5.03940 | 5.03860 | 7.31598 | H | 2.44570 | 1.91540 | 10.65670 |
| H | 3.81813 | -5.04989 | 4.49471 | | | | |

Tabelle C.13.: *Ergebnisse der pEDANOCV und EDANOCV für Cluster- und PRB-Ansatz des Systems 8.*

| | EDANOCV | | | | pEDANOCV | | | |
|------------------|-------------|--------------|-------------|--------------|-------------|--------------|-------------|--------------|
| | Cluster | | | | Cluster | | | |
| | α | | β | | α | | β | |
| | ν_i | ΔE_i | ν_i | ΔE_i | ν_i | ΔE_i | ν_i | ΔE_i |
| ΔE_{orb} | -1231.7 | | | | -1124.5 | | | |
| 1 | ± 0.730 | -342.7 | ± 0.593 | -198.0 | ± 0.659 | -313.0 | ± 0.538 | -170.5 |
| 2 | ± 0.646 | -360.2 | ± 0.445 | -171.0 | ± 0.623 | -335.8 | ± 0.428 | -159.2 |
| 3 | ± 0.183 | -26.1 | ± 0.184 | -24.6 | ± 0.188 | -27.9 | ± 0.179 | -22.8 |
| 4 | ± 0.104 | -7.8 | ± 0.107 | -25.6 | ± 0.096 | -6.7 | ± 0.106 | -8.3 |
| 5 | ± 0.095 | -8.5 | ± 0.103 | -9.4 | ± 0.093 | -11.4 | ± 0.095 | -19.8 |
| 6 | ± 0.083 | -15.1 | ± 0.081 | -11.6 | ± 0.082 | -12.8 | ± 0.082 | -11.5 |
| 7 | ± 0.068 | -4.5 | ± 0.064 | -7.0 | ± 0.062 | -3.0 | ± 0.045 | -3.9 |

| pEDANOCV | | | | |
|------------------|-------------|--------------|-------------|--------------|
| PBC | | | | |
| | α | | β | |
| | ν_i | ΔE_i | ν_i | ΔE_i |
| ΔE_{orb} | -1151.6 | | | |
| 1 | ± 0.721 | -308.2 | ± 0.582 | -176.3 |
| 2 | ± 0.639 | -341.1 | ± 0.460 | -160.2 |
| 3 | ± 0.199 | -26.0 | ± 0.189 | -21.4 |
| 4 | ± 0.114 | -8.8 | ± 0.124 | -10.6 |
| 5 | ± 0.105 | -6.1 | ± 0.114 | -18.8 |
| 6 | ± 0.098 | -9.7 | ± 0.088 | -15.1 |
| 7 | ± 0.085 | -13.8 | ± 0.081 | -7.6 |

Tabelle C.14.: Kartesische Koordinaten des zweidimensionalen, relaxierten Systems $c(4 \times 2)$ - $\text{Si}(001)$. (PBE/PAW(350 eV))

| Zellenvektoren | | | |
|-----------------------|----------|---------|----------|
| | x | y | z |
| Vektor 1 | 15.32334 | 0.00000 | 0.00000 |
| Vektor 2 | 0.00000 | 7.66167 | 0.00000 |
| Vektor 3 ^a | 0.00000 | 0.00000 | 20.07011 |

| Atom | x | y | z | Atom | x | y | z |
|------|--------|---------|--------|------|--------|---------|--------|
| Si | 0.7528 | 0.0000 | 0.7760 | Si | 0.8774 | 0.1051 | 6.2507 |
| Si | 0.7528 | 3.8311 | 0.7760 | Si | 0.6276 | 3.7425 | 6.2569 |
| Si | 4.5839 | 0.0000 | 0.7760 | Si | 4.4598 | 0.1054 | 6.2517 |
| Si | 0.7528 | 7.6622 | 0.7760 | Si | 0.6280 | 7.7690 | 6.2519 |
| Si | 4.5839 | 3.8311 | 0.7760 | Si | 4.7113 | 3.7421 | 6.2562 |
| Si | 0.7528 | 11.4933 | 0.7760 | Si | 0.8794 | 11.4049 | 6.2492 |
| Si | 4.5839 | 7.6622 | 0.7760 | Si | 4.7096 | 7.7692 | 6.2511 |
| Si | 4.5839 | 11.4933 | 0.7760 | Si | 4.4570 | 11.4055 | 6.2490 |
| Si | 2.6683 | 0.0000 | 2.1305 | Si | 2.6679 | 0.6292 | 7.7442 |
| Si | 2.6680 | 3.8840 | 2.1446 | Si | 2.6699 | 2.8786 | 7.0015 |
| Si | 6.4992 | 15.2910 | 2.1451 | Si | 6.5004 | 0.9673 | 7.0022 |
| Si | 2.6679 | 7.6360 | 2.1467 | Si | 2.6693 | 8.6306 | 6.9988 |
| Si | 6.4994 | 3.8793 | 2.1246 | Si | 6.5002 | 3.2171 | 7.7520 |
| Si | 2.6681 | 11.5523 | 2.1234 | Si | 2.6681 | 10.8805 | 7.7452 |
| Si | 6.4989 | 7.6219 | 2.1246 | Si | 6.4994 | 8.2972 | 7.7439 |
| Si | 6.4990 | 11.5338 | 2.1457 | Si | 6.4994 | 10.5458 | 6.9957 |
| Si | 2.6664 | 1.9274 | 3.4074 | H | 0.7528 | 14.0670 | 0.0000 |
| Si | 2.6702 | 5.7590 | 3.6090 | H | 0.7528 | 1.2574 | 0.0000 |
| Si | 6.4977 | 1.9375 | 3.3930 | H | 0.7528 | 2.5737 | 0.0000 |
| Si | 2.6642 | 9.6088 | 3.3930 | H | 0.7528 | 5.0885 | 0.0000 |
| Si | 6.5018 | 5.7509 | 3.5727 | H | 4.5839 | 1.2574 | 0.0000 |
| Si | 2.6684 | 13.4332 | 3.5633 | H | 4.5839 | 14.0670 | 0.0000 |
| Si | 6.4964 | 9.5648 | 3.3945 | H | 0.7528 | 6.4048 | 0.0000 |
| Si | 6.5002 | 13.4135 | 3.6070 | H | 0.7528 | 8.9196 | 0.0000 |
| Si | 0.7462 | 1.9273 | 4.7237 | H | 4.5839 | 5.0885 | 0.0000 |
| Si | 0.7395 | 5.7544 | 4.9960 | H | 4.5839 | 2.5737 | 0.0000 |
| Si | 4.5857 | 1.9263 | 4.7231 | H | 0.7528 | 10.2359 | 0.0000 |
| Si | 0.7495 | 9.5856 | 4.7184 | H | 0.7528 | 12.7507 | 0.0000 |
| Si | 4.6014 | 5.7543 | 4.9951 | H | 4.5839 | 8.9196 | 0.0000 |
| Si | 0.7708 | 13.4173 | 4.9894 | H | 4.5839 | 6.4048 | 0.0000 |
| Si | 4.5795 | 9.5869 | 4.7179 | H | 4.5839 | 12.7507 | 0.0000 |
| Si | 4.5668 | 13.4183 | 4.9898 | H | 4.5839 | 10.2359 | 0.0000 |

^a Zur Strukturoptimierung mit dem Programm VASP ist es notwendig einen sogenannten slab-Ansatz zu verwenden, welcher ein zweidimensionales System innerhalb einer Rechnung mit dreidimensionaler periodischer Randbedingung simuliert.

Tabelle C.15.: Kartesische Koordinaten des relaxierten Systems $\text{Si}_{15}\text{H}_{16}$.

| Zellenvektoren | | | |
|----------------|---------|---------|----------|
| | x | y | z |
| Vektor 1 | 0.00000 | 0.00000 | 50.00000 |

| Atom | x | y | z | Atom | x | y | z |
|------|---------|----------|---------|------|---------|----------|----------|
| Si | 2.25621 | 3.71699 | 3.18125 | H | 7.15863 | -4.12670 | 2.38487 |
| Si | 5.91301 | -0.11353 | 3.18113 | H | 2.80487 | -5.23567 | 3.65309 |
| Si | 5.04585 | -2.15483 | 3.92687 | H | 4.08946 | -5.29005 | 0.83089 |
| Si | 2.79380 | -2.15486 | 4.66907 | H | 4.07857 | 4.81116 | 0.83104 |
| Si | 5.37560 | 1.67599 | 4.66932 | H | 2.86329 | 1.67596 | -0.47167 |
| Si | 5.91300 | 3.46551 | 3.18109 | H | 2.84968 | -2.15479 | -0.47661 |
| Si | 4.09233 | 1.67598 | 0.35286 | H | 5.31795 | 1.67596 | -0.47674 |
| Si | 4.08444 | -4.07031 | 1.66910 | H | 5.30419 | -2.15479 | -0.47153 |
| Si | 4.07522 | -2.15480 | 0.35310 | H | 5.36452 | 4.75666 | 3.65281 |
| Si | 2.25621 | -3.94464 | 3.18125 | H | 7.15864 | -0.18294 | 2.38490 |
| Si | 2.25620 | -0.36505 | 3.18129 | H | 7.15863 | 3.53494 | 2.38487 |
| Si | 4.08444 | -0.23933 | 1.66915 | H | 5.58004 | -5.30486 | 4.10317 |
| Si | 4.08444 | 3.59132 | 1.66910 | H | 1.01055 | -4.01385 | 2.38505 |
| Si | 3.12360 | 1.67597 | 3.92720 | H | 1.01055 | 3.64778 | 2.38505 |
| Si | 5.91300 | -4.19612 | 3.18109 | H | 1.01055 | -0.29579 | 2.38509 |
| H | 2.58929 | 4.82591 | 4.10307 | | | | |

Tabelle C.16.: Ergebnisse der pEDANOCV-Rechnung für H_2 mit unterschiedlichen Bindungsabständen $d(\text{H-H})$ in Å.

| $d(\text{H-H})$ | ΔE_{int} | ΔE_{Pauli} | ΔE_{elstat} | ΔE_{orb} | $\Delta T_{\text{orb}}^{\text{NOCV}}$ | $\Delta V_{\text{orb}}^{\text{NOCV}}$ | $\nu_{\text{orb}}^{\text{NOCV}}$ |
|-----------------|-------------------------|---------------------------|----------------------------|-------------------------|---------------------------------------|---------------------------------------|----------------------------------|
| 0.5 | -274.7 | -95.3 | 349.5 | -528.9 | 1248.9 | -1777.7 | 0.666 |
| 0.6 | -413.9 | -89.6 | 138.4 | -462.7 | 848.1 | -1310.3 | 0.694 |
| 0.7 | -462.0 | -83.2 | 32.3 | -411.1 | 532.6 | -942.6 | 0.735 |
| 0.7 | -466.4 | -80.5 | 7.0 | -393.0 | 426.0 | -817.5 | 0.753 |
| 0.8 | -462.9 | -76.3 | -18.8 | -367.8 | 283.9 | -649.8 | 0.782 |
| 0.9 | -438.9 | -69.2 | -40.6 | -329.1 | 87.4 | -413.7 | 0.832 |
| 1.0 | -402.2 | -62.1 | -47.1 | -293.0 | -67.8 | -221.4 | 0.882 |
| 1.2 | -314.6 | -48.9 | -41.1 | -224.6 | -284.9 | 66.6 | 0.977 |
| 1.4 | -227.2 | -37.5 | -29.1 | -160.6 | -414.4 | 263.1 | 1.060 |
| 1.6 | -148.7 | -28.1 | -18.8 | -101.8 | -481.2 | 390.0 | 1.052 |
| 1.8 | -90.7 | -20.7 | -11.5 | -58.5 | -351.4 | 296.2 | 0.623 |
| 2.2 | -32.8 | -10.7 | -4.0 | -18.1 | -165.0 | 147.8 | 0.323 |
| 2.8 | -11.8 | -7.2 | -0.7 | -3.9 | -31.1 | 28.7 | 0.079 |
| 3.0 | -7.4 | -4.5 | -0.4 | -2.5 | -25.0 | 23.5 | 0.074 |
| 3.2 | -4.4 | -2.8 | -0.2 | -1.4 | -17.1 | 16.3 | 0.057 |

Tabelle C.17.: Ergebnisse der *pEDANOCV*- und *pEDANOPR*-Rechnung für He_2 mit unterschiedlichen Bindungsabständen $d(\text{He-He})$ in Å.

| $d(\text{He-He})$ | ΔE_{int} | ΔE_{disp} | ΔE_{Pauli} | ΔE_{elstat} | ΔE_{orb} | ΔE^{NOPR} | ΔT^{NOPR} | ΔV^{NOPR} | ν^{NOPR} |
|-------------------|-------------------------|--------------------------|---------------------------|----------------------------|-------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|---------------------|
| 0.5 | 2653.2 | -0.2 | 4817.9 | -123.2 | -2041.3 | 5364.7 | 8614.8 | -3250.0 | 1.427 |
| 0.6 | 1811.8 | -0.2 | 3192.3 | -262.5 | -1117.8 | 3614.5 | 6403.9 | -2789.4 | 1.264 |
| 0.7 | 1241.2 | -0.2 | 2112.0 | -253.3 | -617.3 | 2432.4 | 4759.1 | -2326.7 | 1.107 |
| 0.8 | 847.2 | -0.2 | 1395.7 | -203.3 | -345.0 | 1635.0 | 3529.9 | -1894.9 | 0.962 |
| 0.9 | 575.0 | -0.2 | 921.1 | -150.5 | -195.5 | 1097.6 | 2609.4 | -1511.8 | 0.830 |
| 1.0 | 388.2 | -0.2 | 607.1 | -106.6 | -112.2 | 735.6 | 1920.5 | -1184.8 | 0.711 |
| 1.1 | 261.0 | -0.2 | 399.7 | -73.5 | -65.1 | 492.5 | 1406.5 | -914.1 | 0.606 |
| 1.2 | 175.0 | -0.2 | 263.1 | -49.7 | -38.2 | 329.2 | 1024.6 | -695.4 | 0.515 |
| 1.3 | 117.5 | -0.2 | 173.5 | -33.3 | -22.6 | 219.7 | 742.2 | -522.5 | 0.435 |
| 1.4 | 78.4 | -0.2 | 114.4 | -22.0 | -13.8 | 146.4 | 534.7 | -388.2 | 0.367 |
| 1.5 | 52.4 | -0.2 | 75.5 | -14.5 | -8.4 | 97.5 | 383.0 | -285.5 | 0.308 |
| 1.6 | 35.1 | -0.2 | 49.9 | -9.5 | -5.2 | 64.8 | 273.0 | -208.2 | 0.258 |
| 1.7 | 23.6 | -0.2 | 33.2 | -6.2 | -3.2 | 43.0 | 193.6 | -150.6 | 0.216 |
| 1.8 | 16.1 | -0.2 | 22.3 | -4.0 | -2.0 | 28.5 | 136.7 | -108.2 | 0.180 |
| 1.9 | 11.1 | -0.2 | 15.2 | -2.6 | -1.3 | 18.9 | 96.1 | -77.2 | 0.150 |
| 2.0 | 7.8 | -0.2 | 10.5 | -1.7 | -0.8 | 12.5 | 67.3 | -54.8 | 0.125 |
| 2.2 | 4.1 | -0.2 | 5.3 | -0.7 | -0.3 | 5.5 | 32.7 | -27.2 | 0.086 |
| 2.4 | 2.3 | -0.1 | 2.9 | -0.3 | -0.2 | 2.4 | 15.7 | -13.3 | 0.059 |
| 2.6 | 1.4 | -0.1 | 1.7 | -0.1 | -0.1 | 1.0 | 7.5 | -6.4 | 0.041 |

Tabelle C.18.: Ergebnisse der pEDANOCV- und pEDANOPR-Rechnungen von N_2 mit unterschiedlichen Bindungsabständen $d(N-N)$ in Å.

| $d(N-N)$ | ΔE_{int} | ΔE_{pmulti} | ΔE_{elstat} | ΔE_{orb} | $\Delta T_{\sigma_1}^{NOCV}$ | $\Delta V_{\sigma_1}^{NOCV}$ | $\Delta E_{\sigma_1}^{NOCV}$ | $v_{\sigma_1}^{NOCV}$ | $\Delta T_{\pi_1}^{NOCV}$ | $\Delta V_{\pi_1}^{NOCV}$ | $\Delta E_{\pi_1}^{NOCV}$ | $v_{\pi_1}^{NOCV}$ | $\Delta T_{\sigma_2}^{NOCV}$ | $\Delta V_{\sigma_2}^{NOCV}$ | $\Delta E_{\sigma_2}^{NOCV}$ | $v_{\sigma_2}^{NOCV}$ |
|----------|------------------------------|------------------------------|------------------------------|-----------------------|------------------------------|------------------------------|------------------------------|-----------------------|------------------------------|------------------------------|------------------------------|-----------------------|------------------------------|------------------------------|------------------------------|-----------------------|
| 0.90 | -520.4 | 5750.1 | -1907.5 | -4363.0 | -3625.9 | 1074.0 | -2552.0 | ± 1.039 | 28.9 | -856.6 | -827.7 | ± 1.073 | 661.7 | -809.4 | -147.5 | ± 0.254 |
| 1.00 | -897.0 | 4376.5 | -1647.4 | -3626.2 | -4610.2 | 2427.0 | -2183.2 | ± 1.089 | -478.8 | -178.2 | -657.0 | ± 1.114 | 803.3 | -925.3 | -121.7 | ± 0.241 |
| 1.10 | -989.2 | 3278.1 | -1329.3 | -2938.0 | -4882.1 | 3076.2 | -1805.9 | ± 1.126 | -820.6 | 305.1 | -515.5 | ± 1.152 | 891.3 | -986.1 | -94.5 | ± 0.223 |
| 1.20 | -937.2 | 2420.7 | -1030.3 | -2327.6 | -4691.7 | 3232.8 | -1458.9 | ± 1.152 | -1040.0 | 643.4 | -396.7 | ± 1.187 | 940.9 | -1011.1 | -69.9 | ± 0.201 |
| 1.30 | -818.4 | 1766.2 | -777.9 | -1806.7 | -4253.3 | 3093.1 | -1160.2 | ± 1.170 | -1168.8 | 872.6 | -296.2 | ± 1.218 | 965.5 | -1015.4 | -49.7 | ± 0.178 |
| 1.40 | -675.0 | 1276.0 | -577.0 | -1374.0 | -3723.2 | 2809.8 | -913.4 | ± 1.185 | -1230.4 | 1019.0 | -211.5 | ± 1.246 | 973.3 | -1007.6 | -34.1 | ± 0.156 |
| 1.50 | -528.7 | 914.3 | -422.7 | -1020.4 | -3201.8 | 2487.5 | -714.3 | ± 1.198 | -1242.3 | 1102.1 | -140.2 | ± 1.270 | 968.1 | -991.0 | -22.8 | ± 0.137 |
| 1.60 | -399.9 | 650.6 | -306.8 | -743.7 | -2822.4 | 2285.6 | -536.7 | ± 1.150 | -947.0 | 852.3 | -94.7 | ± 0.813 | 791.2 | -806.9 | -15.6 | ± 0.115 |
| 1.70 | -302.0 | 460.4 | -221.3 | -541.1 | -2465.2 | 2059.4 | -405.8 | ± 1.108 | -679.4 | 617.5 | -61.9 | ± 0.609 | 653.0 | -663.3 | -10.2 | ± 0.097 |
| 1.80 | -226.8 | 323.9 | -158.8 | -391.9 | -2146.3 | 1841.7 | -304.6 | ± 1.052 | -477.4 | 437.3 | -40.1 | ± 0.472 | 534.4 | -540.9 | -6.5 | ± 0.081 |
| 1.90 | -168.7 | 227.1 | -113.6 | -282.2 | -1849.7 | 1623.7 | -226.0 | ± 0.972 | -325.6 | 299.6 | -26.0 | ± 0.370 | 433.1 | -437.2 | -4.0 | ± 0.066 |
| 2.00 | -124.2 | 158.6 | -81.0 | -201.8 | -1557.6 | 1391.9 | -165.7 | ± 0.869 | -216.3 | 199.5 | -16.8 | ± 0.291 | 344.4 | -346.9 | -2.5 | ± 0.053 |
| 2.25 | -43.4 | 8.1 | -14.8 | -36.7 | -445.1 | 411.3 | -33.8 | ± 0.404 | -22.7 | 20.8 | -1.9 | ± 0.094 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | ± 0.000 |
| 2.50 | -6.8 | 3.3 | -2.8 | -7.3 | -125.4 | 118.9 | -6.5 | ± 0.177 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | ± 0.034 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | ± 0.000 |
| 2.75 | -0.6 | 1.4 | -0.6 | -1.4 | -35.9 | 34.7 | -1.2 | ± 0.076 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | ± 0.013 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | ± 0.000 |
| $d(N-N)$ | $\Delta T_{\sigma_1}^{NOPR}$ | $\Delta V_{\sigma_1}^{NOPR}$ | $\Delta E_{\sigma_1}^{NOPR}$ | $v_{\sigma_1}^{NOPR}$ | $\Delta T_{\pi_1}^{NOPR}$ | $\Delta V_{\pi_1}^{NOPR}$ | $\Delta E_{\pi_1}^{NOPR}$ | $v_{\pi_1}^{NOPR}$ | $\Delta T_{\sigma_2}^{NOPR}$ | $\Delta V_{\sigma_2}^{NOPR}$ | $\Delta E_{\sigma_2}^{NOPR}$ | $v_{\sigma_2}^{NOPR}$ | | | | |
| 0.90 | 9104.2 | -2620.9 | 6483.4 | ± 1.573 | 392.3 | -153.4 | 239.0 | ± 0.109 | | | | | | | | |
| 1.00 | 8028.9 | -2993.3 | 5035.6 | ± 1.459 | 224.2 | -88.6 | 135.6 | ± 0.083 | | | | | | | | |
| 1.10 | 6932.6 | -3090.7 | 3841.9 | ± 1.340 | 130.3 | -51.6 | 78.7 | ± 0.063 | | | | | | | | |
| 1.20 | 5860.5 | -2972.0 | 2888.6 | ± 1.219 | 77.5 | -30.7 | 46.9 | ± 0.049 | | | | | | | | |
| 1.30 | 4863.7 | -2717.1 | 2146.6 | ± 1.100 | 47.2 | -18.6 | 28.6 | ± 0.038 | | | | | | | | |
| 1.40 | 3974.5 | -2393.8 | 1580.6 | ± 0.986 | 29.4 | -11.6 | 17.8 | ± 0.030 | | | | | | | | |
| 1.50 | 3205.8 | -2050.2 | 1155.5 | ± 0.878 | 18.6 | -7.4 | 11.2 | ± 0.024 | | | | | | | | |
| 1.60 | 2557.2 | -1717.1 | 840.1 | ± 0.778 | 12.0 | -4.8 | 7.2 | ± 0.019 | | | | | | | | |
| 1.70 | 2020.2 | -1412.2 | 608.1 | ± 0.685 | 7.7 | -3.1 | 4.6 | ± 0.016 | | | | | | | | |
| 1.80 | 1582.4 | -1143.8 | 438.6 | ± 0.601 | 5.1 | -2.1 | 3.0 | ± 0.013 | | | | | | | | |
| 1.90 | 1230.1 | -914.7 | 315.5 | ± 0.526 | 3.4 | -1.4 | 2.0 | ± 0.010 | | | | | | | | |
| 2.00 | 949.7 | -723.3 | 226.4 | ± 0.458 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | ± 0.000 | | | | | | | | |
| 2.25 | 239.9 | -197.3 | 42.6 | ± 0.222 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | ± 0.000 | | | | | | | | |
| 2.50 | 55.2 | -47.3 | 8.0 | ± 0.104 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | ± 0.000 | | | | | | | | |
| 2.75 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | ± 0.048 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | ± 0.000 | | | | | | | | |

Tabelle C.19.: Kartesische Koordinaten des zweidimensionalen Systems CO auf $\text{TiO}_2(110)$ mit dem Bedeckungsgrad $\theta = 1/1$.

| Zellenvektoren | | | | $\theta = 1/1, c(1 \times 1)$ | | | |
|----------------|---------|---------|---------|-------------------------------|--|--|--|
| | x | y | z | | | | |
| Vektor 1 | 2.95800 | 0.00000 | 0.00000 | | | | |
| Vektor 2 | 0.00000 | 6.49689 | 0.00000 | | | | |

| Atom | x | y | z | Atom | x | y | z |
|------|----------|---------|----------|------|----------|---------|----------|
| Ti | 0.00000 | 0.00000 | 0.00000 | O | -1.47900 | 4.51534 | -3.24844 |
| Ti | -1.47900 | 3.24844 | 0.00000 | O | -1.47900 | 1.98155 | -3.24844 |
| Ti | 0.00000 | 3.24844 | -3.24844 | O | 0.00000 | 0.00000 | -4.51534 |
| Ti | -1.47900 | 0.00000 | -3.24844 | O | 0.00000 | 0.00000 | -1.98155 |
| Ti | 0.00000 | 0.00000 | -6.49689 | O | 1.47900 | 1.26689 | -6.49689 |
| Ti | 1.47900 | 3.24844 | -6.49689 | O | 1.47900 | 5.23000 | -6.49689 |
| O | -1.47900 | 1.26689 | 0.00000 | O | 0.00000 | 3.24844 | -7.76379 |
| O | -1.47900 | 5.23000 | 0.00000 | O | 0.00000 | 3.24844 | -5.23000 |
| O | 0.00000 | 3.24844 | -1.26689 | C | 0.00000 | 0.00000 | 2.39188 |
| O | 0.00000 | 3.24844 | 1.26689 | O | 0.00000 | 0.00000 | 3.50158 |

Tabelle C.20.: Kartesische Koordinaten des zweidimensionalen Systems CO auf $\text{TiO}_2(110)$ mit dem Bedeckungsgrad $\theta = 1/4$.

| Zellenvektoren | | | | $\theta = 1/4, c(2 \times 2)$ | | | |
|----------------|---------|----------|---------|-------------------------------|--|--|--|
| | x | y | z | | | | |
| Vektor 1 | 5.92000 | 0.00000 | 0.00000 | | | | |
| Vektor 2 | 0.00000 | 12.98248 | 0.00000 | | | | |

| Atom | x | y | z | Atom | x | y | z |
|------|----------|----------|----------|------|----------|----------|----------|
| Ti | -0.60545 | 1.91787 | 3.24562 | O | 2.35455 | 5.16349 | 4.54387 |
| Ti | 0.87455 | -1.32775 | 3.24562 | O | 0.87455 | -3.27513 | 3.24562 |
| Ti | -0.60545 | -1.32775 | 0.00000 | O | 0.87455 | -5.87162 | 3.24562 |
| Ti | 0.87455 | 1.91787 | 0.00000 | O | -0.60545 | 5.16349 | 1.94737 |
| Ti | -0.60545 | 1.91787 | -3.24562 | O | -0.60545 | 5.16349 | 4.54387 |
| Ti | 0.87455 | -1.32775 | -3.24562 | O | 0.87455 | 6.46173 | 0.00000 |
| Ti | -0.60545 | -4.57337 | 3.24562 | O | 0.87455 | 3.86524 | 0.00000 |
| Ti | 0.87455 | 5.16349 | 3.24562 | O | -0.60545 | -4.57337 | -1.29825 |
| Ti | -0.60545 | 5.16349 | 0.00000 | O | -0.60545 | -4.57337 | 1.29825 |
| Ti | 0.87455 | -4.57337 | 0.00000 | O | 0.87455 | -3.27513 | -3.24562 |
| Ti | -0.60545 | -4.57337 | -3.24562 | O | 0.87455 | -5.87162 | -3.24562 |
| Ti | 0.87455 | 5.16349 | -3.24562 | O | -0.60545 | 5.16349 | -4.54387 |
| Ti | 2.35455 | 1.91787 | 3.24562 | O | -0.60545 | 5.16349 | -1.94737 |
| Ti | -2.08545 | -1.32775 | 3.24562 | O | -2.08545 | 6.46173 | 0.00000 |
| Ti | 2.35455 | -1.32775 | 0.00000 | O | -2.08545 | 3.86524 | 0.00000 |
| Ti | -2.08545 | 1.91787 | 0.00000 | O | 2.35455 | -4.57337 | -1.29825 |
| Ti | 2.35455 | 1.91787 | -3.24562 | O | 2.35455 | -4.57337 | 1.29825 |
| Ti | -2.08545 | -1.32775 | -3.24562 | O | -2.08545 | 3.21611 | 3.24562 |

Fortsetzung auf der nächsten Seite

| Atom | x | y | z | Atom | x | y | z |
|------|----------|----------|----------|------|----------|----------|----------|
| Ti | 2.35455 | -4.57337 | 3.24562 | O | -2.08545 | 0.61962 | 3.24562 |
| Ti | -2.08545 | 5.16349 | 3.24562 | O | 2.35455 | -1.32775 | 1.94737 |
| Ti | 2.35455 | 5.16349 | 0.00000 | O | 2.35455 | -1.32775 | 4.54387 |
| Ti | -2.08545 | -4.57337 | 0.00000 | O | -2.08545 | -0.02951 | 0.00000 |
| Ti | 2.35455 | -4.57337 | -3.24562 | O | -2.08545 | -2.62600 | 0.00000 |
| Ti | -2.08545 | 5.16349 | -3.24562 | O | 2.35455 | 1.91787 | -1.29825 |
| O | 0.87455 | 3.21611 | 3.24562 | O | 2.35455 | 1.91787 | 1.29825 |
| O | 0.87455 | 0.61962 | 3.24562 | O | -2.08545 | 3.21611 | -3.24562 |
| O | -0.60545 | -1.32775 | 1.94737 | O | -2.08545 | 0.61962 | -3.24562 |
| O | -0.60545 | -1.32775 | 4.54387 | O | 2.35455 | -1.32775 | -4.54387 |
| O | 0.87455 | -0.02951 | 0.00000 | O | 2.35455 | -1.32775 | -1.94737 |
| O | 0.87455 | -2.62600 | 0.00000 | O | -2.08545 | -3.27513 | -3.24562 |
| O | -0.60545 | 1.91787 | -1.29825 | O | -2.08545 | -5.87162 | -3.24562 |
| O | -0.60545 | 1.91787 | 1.29825 | O | 2.35455 | 5.16349 | -4.54387 |
| O | 0.87455 | 3.21611 | -3.24562 | O | 2.35455 | 5.16349 | -1.94737 |
| O | 0.87455 | 0.61962 | -3.24562 | O | -2.08545 | -3.27513 | 3.24562 |
| O | -0.60545 | -1.32775 | -4.54387 | O | -2.08545 | -5.87162 | 3.24562 |
| O | -0.60545 | -1.32775 | -1.94737 | C | -0.60545 | 1.91787 | 5.63562 |
| O | 2.35455 | 5.16349 | 1.94737 | O | -0.60545 | 1.91787 | 6.75752 |

Tabelle C.21.: Kartesische Koordinaten des zweidimensionalen Systems CO auf $\text{TiO}_2(110)$ mit dem Bedeckungsgrad $\theta = 1/9$.

| Zellenvektoren | | | | $\theta = 1/9, c(3 \times 3)$ | | | |
|----------------|---------|----------|---------|-------------------------------|--|--|--|
| | x | y | z | | | | |
| Vektor 1 | 6.01040 | -6.01040 | 0.00000 | | | | |
| Vektor 2 | 6.01040 | 6.01040 | 0.00000 | | | | |

| Atom | x | y | z | Atom | x | y | z |
|------|----------|----------|----------|------|----------|----------|----------|
| Ti | 0.00000 | 0.00000 | 0.00000 | O | -1.47900 | -1.98155 | -3.24844 |
| Ti | -1.47900 | 3.24844 | 0.00000 | O | -1.47900 | -4.51534 | -3.24844 |
| Ti | 0.00000 | 3.24844 | -3.24844 | O | 0.00000 | -6.49689 | -4.51534 |
| Ti | -1.47900 | 0.00000 | -3.24844 | O | 0.00000 | -6.49689 | -1.98155 |
| Ti | 0.00000 | 0.00000 | -6.49689 | O | 1.47900 | -5.23000 | -6.49689 |
| Ti | 1.47900 | 3.24844 | -6.49689 | O | 1.47900 | -1.26689 | -6.49689 |
| Ti | 0.00000 | 6.49689 | 0.00000 | O | 0.00000 | -3.24844 | -7.76379 |
| Ti | -1.47900 | 9.74534 | 0.00000 | O | 0.00000 | -3.24844 | -5.23000 |
| Ti | 0.00000 | 9.74534 | -3.24844 | O | 1.47900 | 1.26689 | 0.00000 |
| Ti | -1.47900 | 6.49689 | -3.24844 | O | 1.47900 | 5.23000 | 0.00000 |
| Ti | 0.00000 | 6.49689 | -6.49689 | O | 2.95800 | 3.24844 | -1.26689 |
| Ti | 1.47900 | 9.74534 | -6.49689 | O | 2.95800 | 3.24844 | 1.26689 |
| Ti | 0.00000 | -6.49689 | 0.00000 | O | 1.47900 | 4.51534 | -3.24844 |

Fortsetzung auf der nächsten Seite

III. Appendix

| Atom | x | y | z | Atom | x | y | z |
|------|----------|----------|----------|------|----------|----------|----------|
| Ti | -1.47900 | -3.24844 | 0.00000 | O | 1.47900 | 1.98155 | -3.24844 |
| Ti | 0.00000 | -3.24844 | -3.24844 | O | 2.95800 | 0.00000 | -4.51534 |
| Ti | -1.47900 | -6.49689 | -3.24844 | O | 2.95800 | 0.00000 | -1.98155 |
| Ti | 0.00000 | -6.49689 | -6.49689 | O | 4.43700 | 1.26689 | -6.49689 |
| Ti | 1.47900 | -3.24844 | -6.49689 | O | 4.43700 | 5.23000 | -6.49689 |
| Ti | 2.95800 | 0.00000 | 0.00000 | O | 2.95800 | 3.24844 | -7.76379 |
| Ti | 1.47900 | 3.24844 | 0.00000 | O | 2.95800 | 3.24844 | -5.23000 |
| Ti | 2.95800 | 3.24844 | -3.24844 | O | 1.47900 | 7.76379 | 0.00000 |
| Ti | 1.47900 | 0.00000 | -3.24844 | O | 1.47900 | -7.76379 | 0.00000 |
| Ti | 2.95800 | 0.00000 | -6.49689 | O | 2.95800 | 9.74534 | -1.26689 |
| Ti | 4.43700 | 3.24844 | -6.49689 | O | 2.95800 | 9.74534 | 1.26689 |
| Ti | 2.95800 | 6.49689 | 0.00000 | O | 1.47900 | -8.47845 | -3.24844 |
| Ti | 1.47900 | 9.74534 | 0.00000 | O | 1.47900 | 8.47845 | -3.24844 |
| Ti | 2.95800 | 9.74534 | -3.24844 | O | 2.95800 | 6.49689 | -4.51534 |
| Ti | 1.47900 | 6.49689 | -3.24844 | O | 2.95800 | 6.49689 | -1.98155 |
| Ti | 2.95800 | 6.49689 | -6.49689 | O | 4.43700 | 7.76379 | -6.49689 |
| Ti | 4.43700 | 9.74534 | -6.49689 | O | 4.43700 | -7.76379 | -6.49689 |
| Ti | 2.95800 | -6.49689 | 0.00000 | O | 2.95800 | 9.74534 | -7.76379 |
| Ti | 1.47900 | -3.24844 | 0.00000 | O | 2.95800 | 9.74534 | -5.23000 |
| Ti | 2.95800 | -3.24844 | -3.24844 | O | 1.47900 | -5.23000 | 0.00000 |
| Ti | 1.47900 | -6.49689 | -3.24844 | O | 1.47900 | -1.26689 | 0.00000 |
| Ti | 2.95800 | -6.49689 | -6.49689 | O | 2.95800 | -3.24844 | -1.26689 |
| Ti | 4.43700 | -3.24844 | -6.49689 | O | 2.95800 | -3.24844 | 1.26689 |
| Ti | -2.95800 | 0.00000 | 0.00000 | O | 1.47900 | -1.98155 | -3.24844 |
| Ti | -4.43700 | 3.24844 | 0.00000 | O | 1.47900 | -4.51534 | -3.24844 |
| Ti | -2.95800 | 3.24844 | -3.24844 | O | 2.95800 | -6.49689 | -4.51534 |
| Ti | -4.43700 | 0.00000 | -3.24844 | O | 2.95800 | -6.49689 | -1.98155 |
| Ti | -2.95800 | 0.00000 | -6.49689 | O | 4.43700 | -5.23000 | -6.49689 |
| Ti | -1.47900 | 3.24844 | -6.49689 | O | 4.43700 | -1.26689 | -6.49689 |
| Ti | -2.95800 | 6.49689 | 0.00000 | O | 2.95800 | -3.24844 | -7.76379 |
| Ti | -4.43700 | 9.74534 | 0.00000 | O | 2.95800 | -3.24844 | -5.23000 |
| Ti | -2.95800 | 9.74534 | -3.24844 | O | -4.43700 | 1.26689 | 0.00000 |
| Ti | -4.43700 | 6.49689 | -3.24844 | O | -4.43700 | 5.23000 | 0.00000 |
| Ti | -2.95800 | 6.49689 | -6.49689 | O | -2.95800 | 3.24844 | -1.26689 |
| Ti | -1.47900 | 9.74534 | -6.49689 | O | -2.95800 | 3.24844 | 1.26689 |
| Ti | -2.95800 | -6.49689 | 0.00000 | O | -4.43700 | 4.51534 | -3.24844 |
| Ti | -4.43700 | -3.24844 | 0.00000 | O | -4.43700 | 1.98155 | -3.24844 |
| Ti | -2.95800 | -3.24844 | -3.24844 | O | -2.95800 | 0.00000 | -4.51534 |
| Ti | -4.43700 | -6.49689 | -3.24844 | O | -2.95800 | 0.00000 | -1.98155 |
| Ti | -2.95800 | -6.49689 | -6.49689 | O | -1.47900 | 1.26689 | -6.49689 |
| Ti | -1.47900 | -3.24844 | -6.49689 | O | -1.47900 | 5.23000 | -6.49689 |
| O | -1.47900 | 1.26689 | 0.00000 | O | -2.95800 | 3.24844 | -7.76379 |
| O | -1.47900 | 5.23000 | 0.00000 | O | -2.95800 | 3.24844 | -5.23000 |

Fortsetzung auf der nächsten Seite

| Atom | x | y | z | Atom | x | y | z |
|------|----------|----------|----------|------|----------|----------|----------|
| O | 0.00000 | 3.24844 | -1.26689 | O | -4.43700 | 7.76379 | 0.00000 |
| O | 0.00000 | 3.24844 | 1.26689 | O | -4.43700 | -7.76379 | 0.00000 |
| O | -1.47900 | 4.51534 | -3.24844 | O | -2.95800 | 9.74534 | -1.26689 |
| O | -1.47900 | 1.98155 | -3.24844 | O | -2.95800 | 9.74534 | 1.26689 |
| O | 0.00000 | 0.00000 | -4.51534 | O | -4.43700 | -8.47845 | -3.24844 |
| O | 0.00000 | 0.00000 | -1.98155 | O | -4.43700 | 8.47845 | -3.24844 |
| O | 1.47900 | 1.26689 | -6.49689 | O | -2.95800 | 6.49689 | -4.51534 |
| O | 1.47900 | 5.23000 | -6.49689 | O | -2.95800 | 6.49689 | -1.98155 |
| O | 0.00000 | 3.24844 | -7.76379 | O | -1.47900 | 7.76379 | -6.49689 |
| O | 0.00000 | 3.24844 | -5.23000 | O | -1.47900 | -7.76379 | -6.49689 |
| O | -1.47900 | 7.76379 | 0.00000 | O | -2.95800 | 9.74534 | -7.76379 |
| O | -1.47900 | -7.76379 | 0.00000 | O | -2.95800 | 9.74534 | -5.23000 |
| O | 0.00000 | 9.74534 | -1.26689 | O | -4.43700 | -5.23000 | 0.00000 |
| O | 0.00000 | 9.74534 | 1.26689 | O | -4.43700 | -1.26689 | 0.00000 |
| O | -1.47900 | -8.47845 | -3.24844 | O | -2.95800 | -3.24844 | -1.26689 |
| O | -1.47900 | 8.47845 | -3.24844 | O | -2.95800 | -3.24844 | 1.26689 |
| O | 0.00000 | 6.49689 | -4.51534 | O | -4.43700 | -1.98155 | -3.24844 |
| O | 0.00000 | 6.49689 | -1.98155 | O | -4.43700 | -4.51534 | -3.24844 |
| O | 1.47900 | 7.76379 | -6.49689 | O | -2.95800 | -6.49689 | -4.51534 |
| O | 1.47900 | -7.76379 | -6.49689 | O | -2.95800 | -6.49689 | -1.98155 |
| O | 0.00000 | 9.74534 | -7.76379 | O | -1.47900 | -5.23000 | -6.49689 |
| O | 0.00000 | 9.74534 | -5.23000 | O | -1.47900 | -1.26689 | -6.49689 |
| O | -1.47900 | -5.23000 | 0.00000 | O | -2.95800 | -3.24844 | -7.76379 |
| O | -1.47900 | -1.26689 | 0.00000 | O | -2.95800 | -3.24844 | -5.23000 |
| O | 0.00000 | -3.24844 | -1.26689 | C | 0.00000 | 0.00000 | 2.39188 |
| O | 0.00000 | -3.24844 | 1.26689 | O | 0.00000 | 0.00000 | 3.50158 |

Tabelle C.38.: Kartesische Koordinaten des dreidimensionalen Systems Amminboran als (2×2×2)-Superzelle. (PBE/PAW(350 eV))

| Zellenvektoren | | | | | | | |
|----------------|---------|---------|---------|--|--|--|--|
| | x | y | z | | | | |
| Vektor 1 | 10.7900 | 0.00000 | 0.00000 | | | | |
| Vektor 2 | 0.00000 | 9.77400 | 0.00000 | | | | |
| Vektor 3 | 0.00000 | 0.00000 | 9.97200 | | | | |

| Atom | x | y | z | Atom | x | y | z |
|------|---------|----------|---------|------|---------|----------|---------|
| B | 5.39500 | 4.62455 | 3.41651 | H | 0.83344 | 4.47128 | 5.43421 |
| B | 8.09250 | 7.80465 | 5.90951 | H | 1.86406 | 7.95792 | 7.92721 |
| B | 5.39500 | 4.62455 | 8.40251 | H | 3.53094 | 7.95792 | 7.92721 |
| B | 8.09250 | 7.80465 | 0.92351 | H | 4.56156 | 4.47128 | 5.43421 |
| B | 5.39500 | -0.26245 | 3.41651 | H | 0.00000 | 8.29257 | 8.23519 |
| B | 8.09250 | 2.91765 | 5.90951 | H | 2.69750 | 4.13663 | 5.74219 |
| B | 5.39500 | -0.26245 | 8.40251 | H | 1.00683 | 5.12274 | 7.91867 |
| B | 8.09250 | 2.91765 | 0.92351 | H | 1.69067 | 7.30646 | 5.42567 |
| B | 0.00000 | 4.62455 | 3.41651 | H | 3.70433 | 7.30646 | 5.42567 |
| B | 2.69750 | 7.80465 | 5.90951 | H | 4.38817 | 5.12274 | 7.91867 |
| B | 0.00000 | 4.62455 | 8.40251 | H | 0.00000 | 5.88785 | 0.23537 |
| B | 2.69750 | 7.80465 | 0.92351 | H | 2.69750 | 6.54135 | 2.72837 |
| B | 0.00000 | -0.26245 | 3.41651 | H | 0.83344 | 4.47128 | 0.44821 |
| B | 2.69750 | 2.91765 | 5.90951 | H | 1.86406 | 7.95792 | 2.94121 |
| B | 0.00000 | -0.26245 | 8.40251 | H | 3.53094 | 7.95792 | 2.94121 |
| B | 2.69750 | 2.91765 | 0.92351 | H | 4.56156 | 4.47128 | 0.44821 |
| H | 5.39500 | 5.88785 | 5.22137 | H | 0.00000 | 8.29257 | 3.24919 |
| H | 8.09250 | 6.54135 | 7.71437 | H | 2.69750 | 4.13663 | 0.75619 |
| H | 6.22844 | 4.47128 | 5.43421 | H | 1.00683 | 5.12274 | 2.93267 |
| H | 7.25906 | 7.95792 | 7.92721 | H | 1.69067 | 7.30646 | 0.43967 |
| H | 8.92594 | 7.95792 | 7.92721 | H | 3.70433 | 7.30646 | 0.43967 |
| H | 9.95656 | 4.47128 | 5.43421 | H | 4.38817 | 5.12274 | 2.93267 |
| H | 5.39500 | 8.29257 | 8.23519 | H | 0.00000 | 1.00085 | 5.22137 |
| H | 8.09250 | 4.13663 | 5.74219 | H | 2.69750 | 1.65435 | 7.71437 |
| H | 6.40183 | 5.12274 | 7.91867 | H | 0.83344 | -0.41572 | 5.43421 |
| H | 7.08567 | 7.30646 | 5.42567 | H | 1.86406 | 3.07092 | 7.92721 |
| H | 9.09933 | 7.30646 | 5.42567 | H | 3.53094 | 3.07092 | 7.92721 |
| H | 9.78317 | 5.12274 | 7.91867 | H | 4.56156 | -0.41572 | 5.43421 |
| H | 5.39500 | 5.88785 | 0.23537 | H | 0.00000 | 3.40557 | 8.23519 |
| H | 8.09250 | 6.54135 | 2.72837 | H | 2.69750 | -0.75037 | 5.74219 |
| H | 6.22844 | 4.47128 | 0.44821 | H | 1.00683 | 0.23574 | 7.91867 |
| H | 7.25906 | 7.95792 | 2.94121 | H | 1.69067 | 2.41946 | 5.42567 |
| H | 8.92594 | 7.95792 | 2.94121 | H | 3.70433 | 2.41946 | 5.42567 |
| H | 9.95656 | 4.47128 | 0.44821 | H | 4.38817 | 0.23574 | 7.91867 |

Fortsetzung auf der nächsten Seite

| Atom | x | y | z | Atom | x | y | z |
|------|---------|----------|---------|------|---------|----------|---------|
| H | 5.39500 | 8.29257 | 3.24919 | H | 0.00000 | 1.00085 | 0.23537 |
| H | 8.09250 | 4.13663 | 0.75619 | H | 2.69750 | 1.65435 | 2.72837 |
| H | 6.40183 | 5.12274 | 2.93267 | H | 0.83344 | -0.41572 | 0.44821 |
| H | 7.08567 | 7.30646 | 0.43967 | H | 1.86406 | 3.07092 | 2.94121 |
| H | 9.09933 | 7.30646 | 0.43967 | H | 3.53094 | 3.07092 | 2.94121 |
| H | 9.78317 | 5.12274 | 2.93267 | H | 4.56156 | -0.41572 | 0.44821 |
| H | 5.39500 | 1.00085 | 5.22137 | H | 0.00000 | 3.40557 | 3.24919 |
| H | 8.09250 | 1.65435 | 7.71437 | H | 2.69750 | -0.75037 | 0.75619 |
| H | 6.22844 | -0.41572 | 5.43421 | H | 1.00683 | 0.23574 | 2.93267 |
| H | 7.25906 | 3.07092 | 7.92721 | H | 1.69067 | 2.41946 | 0.43967 |
| H | 8.92594 | 3.07092 | 7.92721 | H | 3.70433 | 2.41946 | 0.43967 |
| H | 9.95656 | -0.41572 | 5.43421 | H | 4.38817 | 0.23574 | 2.93267 |
| H | 5.39500 | 3.40557 | 8.23519 | N | 5.39500 | 4.88700 | 4.98600 |
| H | 8.09250 | -0.75037 | 5.74219 | N | 8.09250 | 7.54220 | 7.47900 |
| H | 6.40183 | 0.23574 | 7.91867 | N | 5.39500 | 4.88700 | 0.00000 |
| H | 7.08567 | 2.41946 | 5.42567 | N | 8.09250 | 7.54220 | 2.49300 |
| H | 9.09933 | 2.41946 | 5.42567 | N | 5.39500 | 0.00000 | 4.98600 |
| H | 9.78317 | 0.23574 | 7.91867 | N | 8.09250 | 2.65520 | 7.47900 |
| H | 5.39500 | 1.00085 | 0.23537 | N | 5.39500 | 0.00000 | 0.00000 |
| H | 8.09250 | 1.65435 | 2.72837 | N | 8.09250 | 2.65520 | 2.49300 |
| H | 6.22844 | -0.41572 | 0.44821 | N | 0.00000 | 4.88700 | 4.98600 |
| H | 7.25906 | 3.07092 | 2.94121 | N | 2.69750 | 7.54220 | 7.47900 |
| H | 8.92594 | 3.07092 | 2.94121 | N | 0.00000 | 4.88700 | 0.00000 |
| H | 9.95656 | -0.41572 | 0.44821 | N | 2.69750 | 7.54220 | 2.49300 |
| H | 5.39500 | 3.40557 | 3.24919 | N | 0.00000 | 0.00000 | 4.98600 |
| H | 8.09250 | -0.75037 | 0.75619 | N | 2.69750 | 2.65520 | 7.47900 |
| H | 6.40183 | 0.23574 | 2.93267 | N | 0.00000 | 0.00000 | 0.00000 |
| H | 7.08567 | 2.41946 | 0.43967 | N | 2.69750 | 2.65520 | 2.49300 |
| H | 9.09933 | 2.41946 | 0.43967 | | | | |
| H | 9.78317 | 0.23574 | 2.93267 | | | | |
| H | 0.00000 | 5.88785 | 5.22137 | | | | |
| H | 2.69750 | 6.54135 | 7.71437 | | | | |

Tabelle C.22.: Kartesische Koordinaten des zweidimensionalen Systems NH_3 auf $c(4 \times 2)$ - $\text{Si}(001)$ (**11**). (PBE/PAW(350 eV))

| Zellenvektoren | | | | | | | |
|-----------------------|----------|---------|----------|--|--|--|--|
| | x | y | z | | | | |
| Vektor 1 | 15.32334 | 0.00000 | 0.00000 | | | | |
| Vektor 2 | 0.00000 | 7.66167 | 0.00000 | | | | |
| Vektor 3 ^a | 0.00000 | 0.00000 | 21.07011 | | | | |

| Atom | x | y | z | Atom | x | y | z |
|------|----------|---------|----------|------|----------|---------|----------|
| Si | 2.16834 | 7.42220 | -2.29230 | Si | 5.89138 | 3.45753 | 3.19368 |
| Si | 2.16834 | 3.59135 | -2.29230 | Si | 9.90835 | 7.54441 | 3.17776 |
| Si | 5.99924 | 7.42220 | -2.29230 | Si | 9.90614 | 3.46927 | 3.17789 |
| Si | 5.99924 | 3.59135 | -2.29230 | Si | 13.57966 | 7.29579 | 3.17707 |
| Si | 9.83004 | 7.42220 | -2.29230 | Si | 2.28291 | 7.32856 | 3.12067 |
| Si | 9.83004 | 3.59135 | -2.29230 | Si | 13.57448 | 3.71896 | 3.17582 |
| Si | 13.66084 | 7.42220 | -2.29230 | Si | 10.77868 | 5.50691 | 3.92963 |
| Si | 13.66084 | 3.59135 | -2.29230 | Si | 3.00365 | 1.66721 | 4.13139 |
| Si | 2.16834 | 1.67595 | -0.93790 | Si | 5.03886 | 5.51057 | 3.91535 |
| Si | 2.16834 | 5.50685 | -0.93790 | Si | 12.70361 | 1.67599 | 3.91741 |
| Si | 5.99924 | 1.67595 | -0.93790 | Si | 2.78243 | 5.53786 | 4.63186 |
| Si | 5.99924 | 5.50685 | -0.93790 | Si | 5.35242 | 1.66977 | 4.68242 |
| Si | 9.83004 | 1.67595 | -0.93790 | Si | 10.45450 | 1.67594 | 4.65829 |
| Si | 9.83004 | 5.50685 | -0.93790 | Si | 13.03674 | 5.50707 | 4.66774 |
| Si | 13.66084 | 1.67595 | -0.93790 | H | 1.03025 | 7.43553 | -3.23802 |
| Si | 13.66084 | 5.50685 | -0.93790 | H | 1.03025 | 3.57812 | -3.23802 |
| Si | 11.75445 | 5.50695 | 0.35138 | H | 7.13729 | 7.40892 | -3.23807 |
| Si | 4.08961 | 1.68209 | 0.35698 | H | 7.13729 | 3.60469 | -3.23807 |
| Si | 11.73658 | 1.67529 | 0.35374 | H | 8.69195 | 7.40892 | -3.23802 |
| Si | 4.08279 | 5.49803 | 0.35427 | H | 8.69195 | 3.60469 | -3.23802 |
| Si | 7.91345 | 1.67614 | 0.47712 | H | 14.79893 | 7.43553 | -3.23802 |
| Si | 0.25243 | 5.50437 | 0.47309 | H | 14.79893 | 3.57812 | -3.23802 |
| Si | 0.25116 | 1.67922 | 0.50202 | H | 4.84047 | 3.60149 | -3.21261 |
| Si | 7.91233 | 5.50601 | 0.50362 | H | 10.98877 | 7.41211 | -3.21266 |
| Si | 4.08765 | 7.41700 | 1.64758 | H | 10.98877 | 3.60149 | -3.21266 |
| Si | 4.06498 | 3.59417 | 1.68196 | H | 12.50211 | 7.43234 | -3.21266 |
| Si | 11.74331 | 7.42079 | 1.67056 | H | 12.50211 | 3.58131 | -3.21266 |
| Si | 11.73974 | 3.59219 | 1.66904 | H | 3.32711 | 7.43234 | -3.21261 |
| Si | 0.26041 | 3.60749 | 1.90596 | H | 3.32711 | 3.58131 | -3.21261 |
| Si | 0.25673 | 7.40757 | 1.89057 | H | 4.84047 | 7.41211 | -3.21261 |
| Si | 7.90017 | 7.43488 | 1.90121 | N | 2.19208 | 1.49885 | 5.93039 |
| Si | 7.89468 | 3.57798 | 1.90458 | H | 2.29677 | 0.51183 | 6.23139 |
| Si | 2.26512 | 3.69664 | 3.18759 | H | 2.67000 | 2.10547 | 6.61344 |
| Si | 5.89508 | 7.55627 | 3.18006 | H | 1.18760 | 1.72919 | 5.92776 |

^a Zur Strukturoptimierung mit dem Programm VASP ist es notwendig einen sogenannten slab-Ansatz zu verwenden, welcher ein zweidimensionales System innerhalb einer Rechnung mit dreidimensionaler periodischer Randbedingung simuliert.

Tabelle C.23.: Kartesische Koordinaten des zweidimensionalen Systems PH_3 auf $c(4 \times 2)\text{-Si}(001)$. (PBE/PAW(350 eV))

| Zellenvektoren | | | | | | | |
|-----------------------|----------|---------|----------|--|--|--|--|
| | x | y | z | | | | |
| Vektor 1 | 15.32328 | 0.00000 | 0.00000 | | | | |
| Vektor 2 | 0.00000 | 7.66164 | 0.00000 | | | | |
| Vektor 3 ^a | 0.00000 | 0.00000 | 21.07011 | | | | |

| Atom | x | y | z | Atom | x | y | z |
|------|----------|---------|----------|------|----------|---------|----------|
| Si | 2.16834 | 7.42220 | -2.29230 | Si | 5.89021 | 3.45429 | 3.19035 |
| Si | 2.16834 | 3.59135 | -2.29230 | Si | 9.90566 | 7.54401 | 3.17800 |
| Si | 5.99924 | 7.42220 | -2.29230 | Si | 9.90561 | 3.46901 | 3.17803 |
| Si | 5.99924 | 3.59135 | -2.29230 | Si | 13.57476 | 7.29542 | 3.17884 |
| Si | 9.83004 | 7.42220 | -2.29230 | Si | 2.27224 | 7.30626 | 3.14340 |
| Si | 9.83004 | 3.59135 | -2.29230 | Si | 13.57456 | 3.71739 | 3.17866 |
| Si | 13.66084 | 7.42220 | -2.29230 | Si | 10.77807 | 5.50651 | 3.92989 |
| Si | 13.66084 | 3.59135 | -2.29230 | Si | 3.02871 | 1.67668 | 4.07971 |
| Si | 2.16834 | 1.67595 | -0.93790 | Si | 5.03533 | 5.50669 | 3.91162 |
| Si | 2.16834 | 5.50685 | -0.93790 | Si | 12.70179 | 1.67552 | 3.92077 |
| Si | 5.99924 | 1.67595 | -0.93790 | Si | 2.78148 | 5.50728 | 4.63179 |
| Si | 5.99924 | 5.50685 | -0.93790 | Si | 5.37283 | 1.67553 | 4.71233 |
| Si | 9.83004 | 1.67595 | -0.93790 | Si | 10.45135 | 1.67568 | 4.65919 |
| Si | 9.83004 | 5.50685 | -0.93790 | Si | 13.03641 | 5.50640 | 4.66965 |
| Si | 13.66084 | 1.67595 | -0.93790 | H | 1.03025 | 7.43553 | -3.23802 |
| Si | 13.66084 | 5.50685 | -0.93790 | H | 1.03025 | 3.57812 | -3.23802 |
| Si | 11.75420 | 5.50681 | 0.35185 | H | 7.13729 | 7.40892 | -3.23807 |
| Si | 4.08949 | 1.67625 | 0.35511 | H | 7.13729 | 3.60469 | -3.23807 |
| Si | 11.73642 | 1.67594 | 0.35420 | H | 8.69195 | 7.40892 | -3.23802 |
| Si | 4.08404 | 5.50700 | 0.35505 | H | 8.69195 | 3.60469 | -3.23802 |
| Si | 7.91294 | 1.67584 | 0.47748 | H | 14.79893 | 7.43553 | -3.23802 |
| Si | 0.25216 | 5.50682 | 0.47358 | H | 14.79893 | 3.57812 | -3.23802 |
| Si | 0.25081 | 1.67595 | 0.50072 | H | 4.84047 | 3.60149 | -3.21261 |
| Si | 7.91140 | 5.50663 | 0.50431 | H | 10.98877 | 7.41211 | -3.21266 |
| Si | 4.07968 | 7.41871 | 1.66264 | H | 10.98877 | 3.60149 | -3.21266 |
| Si | 4.07939 | 3.59537 | 1.66292 | H | 12.50211 | 7.43234 | -3.21266 |
| Si | 11.74061 | 7.42103 | 1.67041 | H | 12.50211 | 3.58131 | -3.21266 |
| Si | 11.74047 | 3.59253 | 1.67031 | H | 3.32711 | 7.43234 | -3.21261 |
| Si | 0.25381 | 3.60486 | 1.89746 | H | 3.32711 | 3.58131 | -3.21261 |
| Si | 0.25388 | 7.40870 | 1.89745 | H | 4.84047 | 7.41211 | -3.21261 |
| Si | 7.89485 | 7.43562 | 1.90350 | P | 2.02351 | 1.66649 | 6.14527 |
| Si | 7.89469 | 3.57760 | 1.90365 | H | 2.30574 | 0.55194 | 6.97422 |
| Si | 2.27186 | 3.70838 | 3.14388 | H | 2.31826 | 2.75670 | 7.00167 |
| Si | 5.89046 | 7.55884 | 3.19003 | H | 0.60435 | 1.67395 | 6.16414 |

^a Zur Strukturoptimierung mit dem Programm VASP ist es notwendig einen sogenannten slab-Ansatz zu verwenden, welcher ein zweidimensionales System innerhalb einer Rechnung mit dreidimensionaler periodischer Randbedingung simuliert.

Tabelle C.24.: Kartesische Koordinaten des zweidimensionalen Systems BH_3 auf $c(4\times 2)$ - $Si(001)$ (**10**). (PBE/PAW(350 eV))

| Zellenvektoren | | | | | | | |
|-----------------------|----------|---------|----------|--|--|--|--|
| | x | y | z | | | | |
| Vektor 1 | 15.32334 | 0.00000 | 0.00000 | | | | |
| Vektor 2 | 0.00000 | 7.66167 | 0.00000 | | | | |
| Vektor 3 ^a | 0.00000 | 0.00000 | 21.07011 | | | | |

| Atom | x | y | z | Atom | x | y | z |
|------|----------|---------|----------|------|----------|---------|----------|
| Si | 2.16834 | 7.42220 | -2.29230 | Si | 5.94036 | 3.49177 | 3.16865 |
| Si | 2.16834 | 3.59135 | -2.29230 | Si | 9.92051 | 7.54771 | 3.18742 |
| Si | 5.99924 | 7.42220 | -2.29230 | Si | 9.92070 | 3.46621 | 3.18745 |
| Si | 5.99924 | 3.59135 | -2.29230 | Si | 13.56717 | 7.29635 | 3.18480 |
| Si | 9.83004 | 7.42220 | -2.29230 | Si | 2.23336 | 7.30748 | 3.17707 |
| Si | 9.83004 | 3.59135 | -2.29230 | Si | 13.56720 | 3.71935 | 3.18521 |
| Si | 13.66084 | 7.42220 | -2.29230 | Si | 10.78590 | 5.50706 | 3.93573 |
| Si | 13.66084 | 3.59135 | -2.29230 | Si | 3.05734 | 1.67920 | 3.95230 |
| Si | 2.16834 | 1.67595 | -0.93790 | Si | 5.04732 | 5.50810 | 3.93612 |
| Si | 2.16834 | 5.50685 | -0.93790 | Si | 12.69602 | 1.67700 | 3.92633 |
| Si | 5.99924 | 1.67595 | -0.93790 | Si | 2.79005 | 5.51036 | 4.65573 |
| Si | 5.99924 | 5.50685 | -0.93790 | Si | 5.38293 | 1.67516 | 4.59173 |
| Si | 9.83004 | 1.67595 | -0.93790 | Si | 10.44452 | 1.67612 | 4.67942 |
| Si | 9.83004 | 5.50685 | -0.93790 | Si | 13.04058 | 5.50792 | 4.67865 |
| Si | 13.66084 | 1.67595 | -0.93790 | H | 1.03025 | 7.43553 | -3.23802 |
| Si | 13.66084 | 5.50685 | -0.93790 | H | 1.03025 | 3.57812 | -3.23802 |
| Si | 11.75322 | 5.50689 | 0.35378 | H | 7.13729 | 7.40892 | -3.23807 |
| Si | 4.09170 | 1.67530 | 0.34709 | H | 7.13729 | 3.60469 | -3.23807 |
| Si | 11.73682 | 1.67601 | 0.35499 | H | 8.69195 | 7.40892 | -3.23802 |
| Si | 4.07275 | 5.50534 | 0.37132 | H | 8.69195 | 3.60469 | -3.23802 |
| Si | 7.91621 | 1.67621 | 0.47430 | H | 14.79893 | 7.43553 | -3.23802 |
| Si | 0.24961 | 5.50730 | 0.47095 | H | 14.79893 | 3.57812 | -3.23802 |
| Si | 0.25041 | 1.67652 | 0.50161 | H | 4.84047 | 3.60149 | -3.21261 |
| Si | 7.92246 | 5.50681 | 0.49145 | H | 10.98877 | 7.41211 | -3.21266 |
| Si | 4.08546 | 7.43657 | 1.68196 | H | 10.98877 | 3.60149 | -3.21266 |
| Si | 4.08604 | 3.57452 | 1.68423 | H | 12.50211 | 7.43234 | -3.21266 |
| Si | 11.74372 | 7.42180 | 1.67067 | H | 12.50211 | 3.58131 | -3.21266 |
| Si | 11.74381 | 3.59194 | 1.67065 | H | 3.32711 | 7.43234 | -3.21261 |
| Si | 0.23681 | 3.60777 | 1.89506 | H | 3.32711 | 3.58131 | -3.21261 |
| Si | 0.23671 | 7.40725 | 1.89470 | H | 4.84047 | 7.41211 | -3.21261 |
| Si | 7.93311 | 7.42855 | 1.88855 | B | 6.11721 | 1.65481 | 6.46698 |
| Si | 7.93286 | 3.58537 | 1.88925 | H | 5.71686 | 2.68419 | 6.97696 |
| Si | 2.23251 | 3.71224 | 3.17928 | H | 5.70874 | 0.61329 | 6.94643 |
| Si | 5.93967 | 7.52289 | 3.16541 | H | 7.31213 | 1.65281 | 6.19010 |

^a Zur Strukturoptimierung mit dem Programm VASP ist es notwendig einen sogenannten slab-Ansatz zu verwenden, welcher ein zweidimensionales System innerhalb einer Rechnung mit dreidimensionaler periodischer Randbedingung simuliert.

Tabelle C.25.: Kartesische Koordinaten des zweidimensionalen Systems NH_3 und BH_3 auf $c(4 \times 2)\text{-Si}(001)$ (**12-a**). (PBE/PAW(350 eV))

| Zellenvektoren | | | | | | | |
|-----------------------|----------|---------|----------|--|--|--|--|
| | x | y | z | | | | |
| Vektor 1 | 15.32334 | 0.00000 | 0.00000 | | | | |
| Vektor 2 | 0.00000 | 7.66167 | 0.00000 | | | | |
| Vektor 3 ^a | 0.00000 | 0.00000 | 21.07011 | | | | |

| Atom | x | y | z | Atom | x | y | z |
|------|----------|---------|----------|------|----------|---------|----------|
| Si | 2.16834 | 7.42220 | -2.29230 | Si | 9.91258 | 3.47001 | 3.18176 |
| Si | 2.16834 | 3.59135 | -2.29230 | Si | 13.57235 | 7.29442 | 3.17806 |
| Si | 5.99924 | 7.42220 | -2.29230 | Si | 2.25620 | 7.31976 | 3.14948 |
| Si | 5.99924 | 3.59135 | -2.29230 | Si | 13.57032 | 3.71808 | 3.17666 |
| Si | 9.83004 | 7.42220 | -2.29230 | Si | 10.78206 | 5.50743 | 3.93484 |
| Si | 9.83004 | 3.59135 | -2.29230 | Si | 2.91973 | 1.66945 | 4.16005 |
| Si | 13.66084 | 7.42220 | -2.29230 | Si | 4.99685 | 5.51287 | 3.95176 |
| Si | 13.66084 | 3.59135 | -2.29230 | Si | 12.69812 | 1.67529 | 3.91749 |
| Si | 2.16834 | 1.67595 | -0.93790 | Si | 2.74171 | 5.51855 | 4.65706 |
| Si | 2.16834 | 5.50685 | -0.93790 | Si | 5.29463 | 1.67552 | 4.52148 |
| Si | 5.99924 | 1.67595 | -0.93790 | Si | 10.44925 | 1.67675 | 4.66608 |
| Si | 5.99924 | 5.50685 | -0.93790 | Si | 13.03979 | 5.50601 | 4.67129 |
| Si | 9.83004 | 1.67595 | -0.93790 | H | 1.03025 | 7.43553 | -3.23802 |
| Si | 9.83004 | 5.50685 | -0.93790 | H | 1.03025 | 3.57812 | -3.23802 |
| Si | 13.66084 | 1.67595 | -0.93790 | H | 7.13729 | 7.40892 | -3.23807 |
| Si | 13.66084 | 5.50685 | -0.93790 | H | 7.13729 | 3.60469 | -3.23807 |
| Si | 11.75388 | 5.50682 | 0.35162 | H | 8.69195 | 7.40892 | -3.23802 |
| Si | 4.09014 | 1.67841 | 0.35833 | H | 8.69195 | 3.60469 | -3.23802 |
| Si | 11.73646 | 1.67550 | 0.35397 | H | 14.79893 | 7.43553 | -3.23802 |
| Si | 4.08186 | 5.50288 | 0.36440 | H | 14.79893 | 3.57812 | -3.23802 |
| Si | 7.91244 | 1.67711 | 0.47704 | H | 4.84047 | 3.60149 | -3.21261 |
| Si | 0.24953 | 5.50515 | 0.47026 | H | 10.98877 | 7.41211 | -3.21266 |
| Si | 0.24994 | 1.67667 | 0.50305 | H | 10.98877 | 3.60149 | -3.21266 |
| Si | 7.91862 | 5.50718 | 0.49082 | H | 12.50211 | 7.43234 | -3.21266 |
| Si | 4.06810 | 7.42271 | 1.66780 | H | 12.50211 | 3.58131 | -3.21266 |
| Si | 4.06034 | 3.58939 | 1.68247 | H | 3.32711 | 7.43234 | -3.21261 |
| Si | 11.74136 | 7.42065 | 1.66957 | H | 3.32711 | 3.58131 | -3.21261 |
| Si | 11.73991 | 3.59241 | 1.66857 | H | 4.84047 | 7.41211 | -3.21261 |
| Si | 0.24898 | 3.60940 | 1.89877 | H | 3.29402 | 1.81028 | 6.57668 |
| Si | 0.24649 | 7.40305 | 1.89232 | H | 1.68576 | 2.29286 | 6.29104 |
| Si | 7.91734 | 7.42742 | 1.89136 | H | 2.09041 | 0.66104 | 6.29252 |
| Si | 7.91479 | 3.58819 | 1.89328 | H | 6.61858 | 1.73919 | 6.87989 |
| Si | 2.25048 | 3.69589 | 3.17707 | H | 4.78232 | 2.59250 | 6.91696 |
| Si | 5.91447 | 7.50955 | 3.16384 | H | 4.95560 | 0.55276 | 6.83161 |
| Si | 5.91292 | 3.51155 | 3.17129 | N | 2.40860 | 1.60804 | 6.03114 |
| Si | 9.91332 | 7.54510 | 3.18228 | B | 5.46083 | 1.63187 | 6.53596 |

^a Zur Strukturoptimierung mit dem Programm VASP ist es notwendig einen sogenannten slab-Ansatz zu verwenden, welcher ein zweidimensionales System innerhalb einer Rechnung mit dreidimensionaler periodischer Randbedingung simuliert.

Tabelle C.26.: Kartesische Koordinaten des zweidimensionalen Systems NH_3 und BH_3 auf $c(4 \times 2)\text{-Si}(001)$ (**12-b**). (PBE/PAW(350 eV))

| Zellenvektoren | | | | | | | |
|-----------------------|----------|---------|----------|--|--|--|--|
| | x | y | z | | | | |
| Vektor 1 | 15.32334 | 0.00000 | 0.00000 | | | | |
| Vektor 2 | 0.00000 | 7.66167 | 0.00000 | | | | |
| Vektor 3 ^a | 0.00000 | 0.00000 | 21.07011 | | | | |

| Atom | x | y | z | Atom | x | y | z |
|------|----------|---------|----------|------|----------|---------|----------|
| Si | 2.16834 | 7.42220 | -2.29230 | Si | 9.91080 | 3.46456 | 3.17850 |
| Si | 2.16834 | 3.59135 | -2.29230 | Si | 13.57376 | 7.29838 | 3.18047 |
| Si | 5.99924 | 7.42220 | -2.29230 | Si | 2.25495 | 7.36449 | 3.11441 |
| Si | 5.99924 | 3.59135 | -2.29230 | Si | 13.56807 | 3.71767 | 3.17882 |
| Si | 9.83004 | 7.42220 | -2.29230 | Si | 10.78068 | 5.50615 | 3.92302 |
| Si | 9.83004 | 3.59135 | -2.29230 | Si | 2.98243 | 1.65405 | 4.20539 |
| Si | 13.66084 | 7.42220 | -2.29230 | Si | 5.12706 | 5.49486 | 3.91864 |
| Si | 13.66084 | 3.59135 | -2.29230 | Si | 12.69780 | 1.67655 | 3.92390 |
| Si | 2.16834 | 1.67595 | -0.93790 | Si | 2.79581 | 5.53139 | 4.51381 |
| Si | 2.16834 | 5.50685 | -0.93790 | Si | 5.36049 | 1.65833 | 4.67848 |
| Si | 5.99924 | 1.67595 | -0.93790 | Si | 10.44610 | 1.67514 | 4.66760 |
| Si | 5.99924 | 5.50685 | -0.93790 | Si | 13.03455 | 5.50814 | 4.66863 |
| Si | 9.83004 | 1.67595 | -0.93790 | H | 1.03025 | 7.43553 | -3.23802 |
| Si | 9.83004 | 5.50685 | -0.93790 | H | 1.03025 | 3.57812 | -3.23802 |
| Si | 13.66084 | 1.67595 | -0.93790 | H | 7.13729 | 7.40892 | -3.23807 |
| Si | 13.66084 | 5.50685 | -0.93790 | H | 7.13729 | 3.60469 | -3.23807 |
| Si | 11.75417 | 5.50681 | 0.35260 | H | 8.69195 | 7.40892 | -3.23802 |
| Si | 4.09238 | 1.68921 | 0.37318 | H | 8.69195 | 3.60469 | -3.23802 |
| Si | 11.73686 | 1.67476 | 0.35290 | H | 14.79893 | 7.43553 | -3.23802 |
| Si | 4.08130 | 5.50347 | 0.35450 | H | 14.79893 | 3.57812 | -3.23802 |
| Si | 7.91776 | 1.67423 | 0.46866 | H | 4.84047 | 3.60149 | -3.21261 |
| Si | 0.25232 | 5.50377 | 0.47404 | H | 10.98877 | 7.41211 | -3.21266 |
| Si | 0.24313 | 1.67911 | 0.49000 | H | 10.98877 | 3.60149 | -3.21266 |
| Si | 7.91464 | 5.50490 | 0.50041 | H | 12.50211 | 7.43234 | -3.21266 |
| Si | 4.08232 | 7.41446 | 1.66216 | H | 12.50211 | 3.58131 | -3.21266 |
| Si | 4.05894 | 3.61164 | 1.70292 | H | 3.32711 | 7.43234 | -3.21261 |
| Si | 11.74305 | 7.42174 | 1.67039 | H | 3.32711 | 3.58131 | -3.21261 |
| Si | 11.73972 | 3.59076 | 1.66806 | H | 4.84047 | 7.41211 | -3.21261 |
| Si | 0.24322 | 3.59748 | 1.89588 | H | 2.50071 | 2.28417 | 6.59921 |
| Si | 0.23959 | 7.41608 | 1.88018 | H | 2.39532 | 0.59436 | 6.40249 |
| Si | 7.91569 | 7.43660 | 1.89103 | H | 1.14505 | 1.59743 | 5.92217 |
| Si | 7.91164 | 3.57205 | 1.89310 | H | 2.93077 | 6.69106 | 6.88675 |
| Si | 2.23454 | 3.64453 | 3.18610 | H | 2.50072 | 4.72701 | 7.06608 |
| Si | 5.91754 | 7.54858 | 3.16977 | H | 1.05752 | 6.01428 | 6.39514 |
| Si | 5.92092 | 3.44150 | 3.18799 | N | 2.17240 | 1.52886 | 5.97393 |
| Si | 9.91228 | 7.54726 | 3.17873 | B | 2.25251 | 5.75545 | 6.45127 |

^a Zur Strukturoptimierung mit dem Programm VASP ist es notwendig einen sogenannten slab-Ansatz zu verwenden, welcher ein zweidimensionales System innerhalb einer Rechnung mit dreidimensionaler periodischer Randbedingung simuliert.

Tabelle C.27.: Kartesische Koordinaten des zweidimensionalen Systems NH_3 und BH_3 auf $c(4 \times 2)\text{-Si}(001)$ (**12-c**). (PBE/PAW(350 eV))

| Zellenvektoren | | | | | | | |
|-----------------------|----------|---------|----------|--|--|--|--|
| | x | y | z | | | | |
| Vektor 1 | 15.32334 | 0.00000 | 0.00000 | | | | |
| Vektor 2 | 0.00000 | 7.66167 | 0.00000 | | | | |
| Vektor 3 ^a | 0.00000 | 0.00000 | 21.07011 | | | | |

| Atom | x | y | z | Atom | x | y | z |
|------|----------|---------|----------|------|----------|---------|----------|
| Si | 2.16834 | 7.42220 | -2.29230 | Si | 9.87929 | 3.49209 | 3.17477 |
| Si | 2.16834 | 3.59135 | -2.29230 | Si | 13.60602 | 7.30140 | 3.16533 |
| Si | 5.99924 | 7.42220 | -2.29230 | Si | 2.28602 | 7.32500 | 3.13907 |
| Si | 5.99924 | 3.59135 | -2.29230 | Si | 13.60403 | 3.71729 | 3.16603 |
| Si | 9.83004 | 7.42220 | -2.29230 | Si | 10.77828 | 5.50742 | 3.93768 |
| Si | 9.83004 | 3.59135 | -2.29230 | Si | 3.00621 | 1.67183 | 4.13409 |
| Si | 13.66084 | 7.42220 | -2.29230 | Si | 5.03952 | 5.51009 | 3.91964 |
| Si | 13.66084 | 3.59135 | -2.29230 | Si | 12.78683 | 1.67847 | 3.92496 |
| Si | 2.16834 | 1.67595 | -0.93790 | Si | 2.78304 | 5.52630 | 4.64061 |
| Si | 2.16834 | 5.50685 | -0.93790 | Si | 5.35810 | 1.67398 | 4.68053 |
| Si | 5.99924 | 1.67595 | -0.93790 | Si | 10.47528 | 1.67571 | 4.58822 |
| Si | 5.99924 | 5.50685 | -0.93790 | Si | 13.04153 | 5.50937 | 4.64880 |
| Si | 9.83004 | 1.67595 | -0.93790 | H | 1.03025 | 7.43553 | -3.23802 |
| Si | 9.83004 | 5.50685 | -0.93790 | H | 1.03025 | 3.57812 | -3.23802 |
| Si | 13.66084 | 1.67595 | -0.93790 | H | 7.13729 | 7.40892 | -3.23807 |
| Si | 13.66084 | 5.50685 | -0.93790 | H | 7.13729 | 3.60469 | -3.23807 |
| Si | 11.75604 | 5.50591 | 0.37201 | H | 8.69195 | 7.40892 | -3.23802 |
| Si | 4.08963 | 1.67947 | 0.35827 | H | 8.69195 | 3.60469 | -3.23802 |
| Si | 11.73665 | 1.67517 | 0.34918 | H | 14.79893 | 7.43553 | -3.23802 |
| Si | 4.08281 | 5.50168 | 0.35572 | H | 14.79893 | 3.57812 | -3.23802 |
| Si | 7.91291 | 1.67653 | 0.47630 | H | 4.84047 | 3.60149 | -3.21261 |
| Si | 0.25751 | 5.50596 | 0.46531 | H | 10.98877 | 7.41211 | -3.21266 |
| Si | 0.25460 | 1.67851 | 0.49849 | H | 10.98877 | 3.60149 | -3.21266 |
| Si | 7.90616 | 5.50701 | 0.49237 | H | 12.50211 | 7.43234 | -3.21266 |
| Si | 4.08529 | 7.41802 | 1.65632 | H | 12.50211 | 3.58131 | -3.21266 |
| Si | 4.07148 | 3.59415 | 1.67642 | H | 3.32711 | 7.43234 | -3.21261 |
| Si | 11.73725 | 7.43629 | 1.68598 | H | 3.32711 | 3.58131 | -3.21261 |
| Si | 11.73489 | 3.57528 | 1.68661 | H | 4.84047 | 7.41211 | -3.21261 |
| Si | 0.27948 | 3.61076 | 1.89199 | H | 2.61437 | 2.28064 | 6.56482 |
| Si | 0.27695 | 7.40527 | 1.88276 | H | 1.18068 | 1.70698 | 5.91884 |
| Si | 7.88631 | 7.42831 | 1.89067 | H | 2.39338 | 0.63305 | 6.33390 |
| Si | 7.88363 | 3.58622 | 1.89226 | H | 10.44540 | 2.71203 | 6.96298 |
| Si | 2.27555 | 3.69738 | 3.17887 | H | 8.76360 | 1.62721 | 6.48785 |
| Si | 5.89418 | 7.55574 | 3.18504 | H | 10.50812 | 0.64895 | 6.96416 |
| Si | 5.89215 | 3.46046 | 3.19190 | N | 2.20239 | 1.57090 | 5.93958 |
| Si | 9.88133 | 7.52201 | 3.17297 | B | 9.98391 | 1.66563 | 6.54080 |

^a Zur Strukturoptimierung mit dem Programm VASP ist es notwendig einen sogenannten slab-Ansatz zu verwenden, welcher ein zweidimensionales System innerhalb einer Rechnung mit dreidimensionaler periodischer Randbedingung simuliert.

Tabelle C.28.: Kartesische Koordinaten des zweidimensionalen Systems NH_3 und BH_3 auf $c(4 \times 2)\text{-Si}(001)$ (**12-d**). (PBE/PAW(350 eV))

| Zellenvektoren | | | | | | | |
|-----------------------|----------|---------|----------|--|--|--|--|
| | x | y | z | | | | |
| Vektor 1 | 15.32334 | 0.00000 | 0.00000 | | | | |
| Vektor 2 | 0.00000 | 7.66167 | 0.00000 | | | | |
| Vektor 3 ^a | 0.00000 | 0.00000 | 21.07011 | | | | |

| Atom | x | y | z | Atom | x | y | z |
|------|----------|---------|----------|------|----------|---------|----------|
| Si | 2.16834 | 7.42220 | -2.29230 | Si | 9.88800 | 3.48486 | 3.17955 |
| Si | 2.16834 | 3.59135 | -2.29230 | Si | 13.60642 | 7.32638 | 3.14712 |
| Si | 5.99924 | 7.42220 | -2.29230 | Si | 2.28187 | 7.32974 | 3.13499 |
| Si | 5.99924 | 3.59135 | -2.29230 | Si | 13.60369 | 3.69084 | 3.14882 |
| Si | 9.83004 | 7.42220 | -2.29230 | Si | 10.72894 | 5.50680 | 3.97217 |
| Si | 9.83004 | 3.59135 | -2.29230 | Si | 2.97845 | 1.66842 | 4.15949 |
| Si | 13.66084 | 7.42220 | -2.29230 | Si | 5.03017 | 5.50968 | 3.90616 |
| Si | 13.66084 | 3.59135 | -2.29230 | Si | 12.70449 | 1.67704 | 3.91730 |
| Si | 2.16834 | 1.67595 | -0.93790 | Si | 2.78111 | 5.52901 | 4.62699 |
| Si | 2.16834 | 5.50685 | -0.93790 | Si | 5.33830 | 1.67108 | 4.69586 |
| Si | 5.99924 | 1.67595 | -0.93790 | Si | 10.45494 | 1.67566 | 4.63662 |
| Si | 5.99924 | 5.50685 | -0.93790 | Si | 13.07408 | 5.50958 | 4.57266 |
| Si | 9.83004 | 1.67595 | -0.93790 | H | 1.03025 | 7.43553 | -3.23802 |
| Si | 9.83004 | 5.50685 | -0.93790 | H | 1.03025 | 3.57812 | -3.23802 |
| Si | 13.66084 | 1.67595 | -0.93790 | H | 7.13729 | 7.40892 | -3.23807 |
| Si | 13.66084 | 5.50685 | -0.93790 | H | 7.13729 | 3.60469 | -3.23807 |
| Si | 11.75270 | 5.50675 | 0.34349 | H | 8.69195 | 7.40892 | -3.23802 |
| Si | 4.08903 | 1.68099 | 0.35643 | H | 8.69195 | 3.60469 | -3.23802 |
| Si | 11.73383 | 1.67588 | 0.37183 | H | 14.79893 | 7.43553 | -3.23802 |
| Si | 4.08210 | 5.50097 | 0.35982 | H | 14.79893 | 3.57812 | -3.23802 |
| Si | 7.91193 | 1.67634 | 0.47591 | H | 4.84047 | 3.60149 | -3.21261 |
| Si | 0.25417 | 5.50478 | 0.46932 | H | 10.98877 | 7.41211 | -3.21266 |
| Si | 0.25986 | 1.67841 | 0.48653 | H | 10.98877 | 3.60149 | -3.21266 |
| Si | 7.90880 | 5.50639 | 0.50456 | H | 12.50211 | 7.43234 | -3.21266 |
| Si | 4.08296 | 7.42160 | 1.65537 | H | 12.50211 | 3.58131 | -3.21266 |
| Si | 4.06622 | 3.59131 | 1.68047 | H | 3.32711 | 7.43234 | -3.21261 |
| Si | 11.73995 | 7.40406 | 1.68000 | H | 3.32711 | 3.58131 | -3.21261 |
| Si | 11.73789 | 3.60946 | 1.68038 | H | 4.84047 | 7.41211 | -3.21261 |
| Si | 0.28101 | 3.59863 | 1.88646 | H | 2.59900 | 2.14639 | 6.62604 |
| Si | 0.27798 | 7.41573 | 1.87438 | H | 1.12664 | 1.82893 | 5.90811 |
| Si | 7.88425 | 7.43685 | 1.90079 | H | 2.16121 | 0.56737 | 6.26520 |
| Si | 7.88013 | 3.57664 | 1.90351 | H | 15.16745 | 5.53418 | 5.92537 |
| Si | 2.26922 | 3.69194 | 3.18422 | H | 13.69306 | 6.54807 | 6.92598 |
| Si | 5.88642 | 7.56126 | 3.18989 | H | 13.72027 | 4.48032 | 6.92495 |
| Si | 5.88340 | 3.45267 | 3.19987 | N | 2.11922 | 1.54889 | 5.93585 |
| Si | 9.88989 | 7.52853 | 3.17852 | B | 14.01467 | 5.51853 | 6.36018 |

^a Zur Strukturoptimierung mit dem Programm VASP ist es notwendig einen sogenannten slab-Ansatz zu verwenden, welcher ein zweidimensionales System innerhalb einer Rechnung mit dreidimensionaler periodischer Randbedingung simuliert.

Tabelle C.29.: Ergebnisse der pEDANOCV für die Bindungsanalyse der verschiedenen Isomere von **12** zwischen einem NH_3 und dem Rest.

| Si-NH ₃ | isoliert | 12-a | 12-b | 12-c | 12-d |
|---------------------------------------|----------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| ΔE_{int} | -151.3 | -207.4 | -204.6 | -151.9 | -150.6 |
| ΔE_{disp} | -13.4 | -14.8 | -15.9 | -14.0 | -13.4 |
| ΔE_{Pauli} | 629.2 | 701.7 | 683.1 | 640.4 | 629.0 |
| $\Delta E_{\text{elstat}}^{\text{a}}$ | -413.1 | -462.4 | -457.7 | -413.0 | -410.8 |
| | (54%) | (52%) | (53%) | (53%) | (54%) |
| $\Delta E_{\text{orb}}^{\text{a}}$ | -354.1 | -432.0 | -414.0 | -365.3 | -355.5 |
| | (46%) | (48%) | (47%) | (47%) | (46%) |
| ΔE_1^{NOCV} | -255.7 | -293.7 | -302.4 | -265.7 | -259.7 |
| ΔE_2^{NOCV} | -41.4 | -49.3 | -32.2 | -42.0 | -40.3 |
| ΔE_3^{NOCV} | -14.3 | -34.3 | -32.6 | -14.8 | -13.7 |
| ΔE_4^{NOCV} | -11.2 | -14.4 | -15.9 | -12.7 | -12.0 |
| ΔE_5^{NOCV} | -11.5 | -8.0 | -5.6 | -10.5 | -11.6 |
| ΔE_6^{NOCV} | -3.5 | -5.7 | -3.5 | -3.5 | -3.3 |
| ΔE_{prep} | 10.1 | 40.9 | 22.9 | 11.4 | 11.7 |
| ΔE_{bond} | -141.2 | -166.6 | -181.7 | -140.4 | -138.9 |

^a In Klammern ist der relative Anteil an der attraktiven Wechselwirkung ($\Delta E_{\text{elstat}} + \Delta E_{\text{orb}}$) gegeben.

Tabelle C.30.: Kartesische Koordinaten des zweidimensionalen Systems Ethen auf $c(4\times 2)$ - $\text{Si}(001)$ (9). (PBE/PAW(350 eV))

| Zellenvektoren | | | |
|-----------------------|----------|---------|----------|
| | x | y | z |
| Vektor 1 | 15.32334 | 0.00000 | 0.00000 |
| Vektor 2 | 0.00000 | 7.66167 | 0.00000 |
| Vektor 3 ^a | 0.00000 | 0.00000 | 21.07011 |

| Atom | x | y | z | Atom | x | y | z |
|------|----------|---------|---------|------|----------|---------|----------|
| Si | 1.91542 | 0.00000 | 1.35440 | Si | 9.66671 | 0.12502 | 6.82747 |
| Si | 1.91542 | 3.83084 | 1.35440 | Si | 9.66668 | 3.70614 | 6.82746 |
| Si | 5.74625 | 0.00000 | 1.35440 | Si | 13.31855 | 7.53729 | 6.82268 |
| Si | 5.74625 | 3.83084 | 1.35440 | Si | 1.98261 | 7.58279 | 6.83047 |
| Si | 9.57709 | 0.00000 | 1.35440 | Si | 13.31855 | 3.95507 | 6.82268 |
| Si | 9.57709 | 3.83084 | 1.35440 | Si | 10.53450 | 5.74641 | 7.57361 |
| Si | 13.40793 | 0.00000 | 1.35440 | Si | 2.54110 | 1.91568 | 7.92424 |
| Si | 13.40793 | 3.83084 | 1.35440 | Si | 4.68385 | 5.74676 | 7.59645 |
| Si | 1.91542 | 1.91542 | 2.70881 | Si | 12.44946 | 1.91536 | 7.57175 |
| Si | 1.91542 | 5.74625 | 2.70881 | Si | 2.44913 | 5.74627 | 8.28276 |
| Si | 5.74625 | 1.91542 | 2.70881 | Si | 4.89998 | 1.91624 | 7.94832 |
| Si | 5.74625 | 5.74625 | 2.70881 | Si | 10.19233 | 1.91557 | 8.32059 |
| Si | 9.57709 | 1.91542 | 2.70881 | Si | 12.78377 | 5.74620 | 8.31023 |
| Si | 9.57709 | 5.74625 | 2.70881 | H | 0.78013 | 0.01328 | 0.41098 |
| Si | 13.40793 | 1.91542 | 2.70881 | H | 0.78013 | 3.81755 | 0.41098 |
| Si | 13.40793 | 5.74625 | 2.70881 | H | 6.88155 | 7.64839 | 0.41098 |
| Si | 11.50118 | 5.74631 | 3.99997 | H | 6.88155 | 3.84412 | 0.41098 |
| Si | 3.83693 | 1.91550 | 4.00931 | H | 8.44180 | 7.64839 | 0.41098 |
| Si | 11.48398 | 1.91551 | 3.99738 | H | 8.44180 | 3.84412 | 0.41098 |
| Si | 3.82939 | 5.74650 | 4.02020 | H | 14.54322 | 0.01328 | 0.41098 |
| Si | 7.65762 | 1.91554 | 4.12149 | H | 14.54322 | 3.81755 | 0.41098 |
| Si | 15.31748 | 5.74622 | 4.11394 | H | 4.59221 | 3.84089 | 0.43781 |
| Si | 15.31968 | 1.91537 | 4.15360 | H | 10.73113 | 7.65162 | 0.43781 |
| Si | 7.66814 | 5.74642 | 4.12772 | H | 10.73113 | 3.84089 | 0.43781 |
| Si | 3.78821 | 0.00540 | 5.33186 | H | 12.25388 | 0.01006 | 0.43781 |
| Si | 3.78821 | 3.82580 | 5.33147 | H | 12.25388 | 3.82078 | 0.43781 |
| Si | 11.49027 | 0.00143 | 5.31382 | H | 3.06946 | 0.01006 | 0.43781 |
| Si | 11.49026 | 3.82955 | 5.31386 | H | 3.06946 | 3.82078 | 0.43781 |
| Si | 15.31739 | 3.85538 | 5.54156 | H | 4.59221 | 7.65162 | 0.43781 |
| Si | 15.31744 | 7.63706 | 5.54162 | C | 2.95024 | 1.91642 | 9.82816 |
| Si | 7.68015 | 0.00009 | 5.53024 | C | 4.50609 | 1.91801 | 9.84644 |
| Si | 7.68022 | 3.83112 | 5.53007 | H | 2.52954 | 1.02367 | 10.31846 |
| Si | 1.98272 | 3.90998 | 6.83012 | H | 4.92428 | 1.02892 | 10.34505 |
| Si | 5.67682 | 0.03736 | 6.79934 | H | 2.52760 | 2.80821 | 10.31858 |
| Si | 5.67671 | 3.79463 | 6.79869 | H | 4.92215 | 2.81002 | 10.34167 |

^a Zur Strukturoptimierung mit dem Programm VASP ist es notwendig einen sogenannten slab-Ansatz zu verwenden, welcher ein zweidimensionales System innerhalb einer Rechnung mit dreidimensionaler periodischer Randbedingung simuliert.

Tabelle C.31.: Kartesische Koordinaten des zweidimensionalen Systems Wasser auf $c(4\times 2)$ - $\text{Si}(001)$ (**13**). (PBE/PAW(350 eV))

| Zellenvektoren | | | | | | | |
|-----------------------|----------|---------|----------|--|--|--|--|
| | x | y | z | | | | |
| Vektor 1 | 15.32440 | 0.00000 | 0.00000 | | | | |
| Vektor 2 | 0.00000 | 7.66220 | 0.00000 | | | | |
| Vektor 3 ^a | 0.00000 | 0.00000 | 20.00000 | | | | |

| Atom | x | y | z | Atom | x | y | z |
|------|---------|--------|--------|------|---------|--------|--------|
| Si | 0.0000 | 0.7528 | 0.7760 | Si | 0.0970 | 4.4551 | 6.2635 |
| Si | 3.8311 | 0.7528 | 0.7760 | Si | 7.7448 | 0.6485 | 6.3398 |
| Si | 0.0000 | 4.5839 | 0.7760 | Si | 3.7442 | 4.7070 | 6.2700 |
| Si | 7.6622 | 0.7528 | 0.7760 | Si | 11.3945 | 0.8675 | 6.2724 |
| Si | 3.8311 | 4.5839 | 0.7760 | Si | 7.7992 | 4.6800 | 6.1415 |
| Si | 11.4933 | 0.7528 | 0.7760 | Si | 11.3983 | 4.4436 | 6.2402 |
| Si | 7.6622 | 4.5839 | 0.7760 | Si | 0.6194 | 2.6661 | 7.7562 |
| Si | 11.4933 | 4.5839 | 0.7760 | Si | 2.8696 | 2.6679 | 7.0131 |
| Si | 15.3181 | 2.6680 | 2.1333 | Si | 0.9574 | 6.4967 | 7.0101 |
| Si | 3.8748 | 2.6681 | 2.1600 | Si | 8.5339 | 2.7063 | 7.1850 |
| Si | 15.2996 | 6.4992 | 2.1638 | Si | 3.2069 | 6.4992 | 7.7567 |
| Si | 7.6348 | 2.6677 | 2.1628 | Si | 10.8648 | 2.6663 | 7.7361 |
| Si | 3.8637 | 6.4992 | 2.1488 | Si | 8.2878 | 6.4226 | 7.7115 |
| Si | 11.5426 | 2.6681 | 2.1443 | Si | 10.5441 | 6.4787 | 6.9967 |
| Si | 7.6197 | 6.4992 | 2.1471 | H | 14.0670 | 0.7528 | 0.0000 |
| Si | 11.5260 | 6.5000 | 2.1611 | H | 1.2574 | 0.7528 | 0.0000 |
| Si | 1.9171 | 2.6695 | 3.4169 | H | 2.5737 | 0.7528 | 0.0000 |
| Si | 5.7523 | 2.6585 | 3.6186 | H | 5.0885 | 0.7528 | 0.0000 |
| Si | 1.9321 | 6.4981 | 3.4204 | H | 1.2574 | 4.5839 | 0.0000 |
| Si | 9.5999 | 2.6538 | 3.4167 | H | 14.0670 | 4.5839 | 0.0000 |
| Si | 5.7429 | 6.5064 | 3.5846 | H | 6.4048 | 0.7528 | 0.0000 |
| Si | 13.4306 | 2.6658 | 3.5716 | H | 8.9196 | 0.7528 | 0.0000 |
| Si | 9.5678 | 6.5307 | 3.4135 | H | 5.0885 | 4.5839 | 0.0000 |
| Si | 13.4122 | 6.4978 | 3.6118 | H | 2.5737 | 4.5839 | 0.0000 |
| Si | 1.9122 | 0.7535 | 4.7379 | H | 10.2359 | 0.7528 | 0.0000 |
| Si | 5.7530 | 0.7347 | 5.0274 | H | 12.7507 | 0.7528 | 0.0000 |
| Si | 1.9226 | 4.5830 | 4.7426 | H | 8.9196 | 4.5839 | 0.0000 |
| Si | 9.5407 | 0.7584 | 4.7856 | H | 6.4048 | 4.5839 | 0.0000 |
| Si | 5.7420 | 4.5977 | 4.9840 | H | 12.7507 | 4.5839 | 0.0000 |
| Si | 13.4036 | 0.7655 | 4.9986 | H | 10.2359 | 4.5839 | 0.0000 |
| Si | 9.6061 | 4.5959 | 4.6817 | O | 7.9146 | 3.2188 | 9.0183 |
| Si | 13.4156 | 4.5657 | 4.9934 | H | 8.7060 | 3.0541 | 9.5865 |
| Si | 0.0909 | 0.8763 | 6.2631 | H | 7.8226 | 4.2218 | 8.9639 |
| Si | 3.7296 | 0.6267 | 6.2650 | | | | |

^a Zur Strukturoptimierung mit dem Programm VASP ist es notwendig einen sogenannten slab-Ansatz zu verwenden, welcher ein zweidimensionales System innerhalb einer Rechnung mit dreidimensionaler periodischer Randbedingung simuliert.

Tabelle C.32.: Kartesische Koordinaten des zweidimensionalen Systems Ethanol auf $c(4\times 2)$ - $\text{Si}(001)$ (**14**). (PBE/PAW(350 eV))

| Zellenvektoren | | | | | | | |
|-----------------------|----------|---------|----------|--|--|--|--|
| | x | y | z | | | | |
| Vektor 1 | 15.32440 | 0.00000 | 0.00000 | | | | |
| Vektor 2 | 0.00000 | 7.66220 | 0.00000 | | | | |
| Vektor 3 ^a | 0.00000 | 0.00000 | 20.00000 | | | | |

| Atom | x | y | z | Atom | x | y | z |
|------|---------|--------|--------|------|---------|--------|---------|
| Si | 0.0000 | 0.7528 | 0.7760 | Si | 11.3788 | 0.8956 | 6.2924 |
| Si | 3.8311 | 0.7528 | 0.7760 | Si | 7.8097 | 4.6580 | 6.1458 |
| Si | 0.0000 | 4.5839 | 0.7760 | Si | 11.3858 | 4.4485 | 6.2475 |
| Si | 7.6622 | 0.7528 | 0.7760 | Si | 0.6216 | 2.6726 | 7.7478 |
| Si | 3.8311 | 4.5839 | 0.7760 | Si | 2.8642 | 2.6691 | 6.9998 |
| Si | 11.4933 | 0.7528 | 0.7760 | Si | 0.9583 | 6.5020 | 7.0184 |
| Si | 7.6622 | 4.5839 | 0.7760 | Si | 8.5363 | 2.6809 | 7.2102 |
| Si | 11.4933 | 4.5839 | 0.7760 | Si | 3.2170 | 6.4987 | 7.7590 |
| Si | 15.3181 | 2.6680 | 2.1333 | Si | 10.8711 | 2.6912 | 7.7858 |
| Si | 3.8748 | 2.6681 | 2.1600 | Si | 8.2774 | 6.4155 | 7.7076 |
| Si | 15.2996 | 6.4992 | 2.1638 | Si | 10.5368 | 6.4929 | 6.9976 |
| Si | 7.6348 | 2.6677 | 2.1628 | H | 14.0670 | 0.7528 | 0.0000 |
| Si | 3.8637 | 6.4992 | 2.1488 | H | 1.2574 | 0.7528 | 0.0000 |
| Si | 11.5426 | 2.6681 | 2.1443 | H | 2.5737 | 0.7528 | 0.0000 |
| Si | 7.6197 | 6.4992 | 2.1471 | H | 5.0885 | 0.7528 | 0.0000 |
| Si | 11.5260 | 6.5000 | 2.1611 | H | 1.2574 | 4.5839 | 0.0000 |
| Si | 1.9169 | 2.6691 | 3.4183 | H | 14.0670 | 4.5839 | 0.0000 |
| Si | 5.7516 | 2.6592 | 3.6163 | H | 6.4048 | 0.7528 | 0.0000 |
| Si | 1.9322 | 6.4998 | 3.4180 | H | 8.9196 | 0.7528 | 0.0000 |
| Si | 9.6003 | 2.6501 | 3.4136 | H | 5.0885 | 4.5839 | 0.0000 |
| Si | 5.7429 | 6.5047 | 3.5843 | H | 2.5737 | 4.5839 | 0.0000 |
| Si | 13.4299 | 2.6676 | 3.5752 | H | 10.2359 | 0.7528 | 0.0000 |
| Si | 9.5694 | 6.5218 | 3.4130 | H | 12.7507 | 0.7528 | 0.0000 |
| Si | 13.4100 | 6.5021 | 3.6165 | H | 8.9196 | 4.5839 | 0.0000 |
| Si | 1.9096 | 0.7520 | 4.7401 | H | 6.4048 | 4.5839 | 0.0000 |
| Si | 5.7602 | 0.7354 | 5.0221 | H | 12.7507 | 4.5839 | 0.0000 |
| Si | 1.9182 | 4.5862 | 4.7402 | H | 10.2359 | 4.5839 | 0.0000 |
| Si | 9.5517 | 0.7517 | 4.7744 | O | 7.6604 | 3.0492 | 8.9205 |
| Si | 5.7521 | 4.5952 | 4.9842 | C | 6.2060 | 2.7616 | 8.9497 |
| Si | 13.3883 | 0.7707 | 5.0087 | C | 5.5447 | 3.5179 | 10.0706 |
| Si | 9.6081 | 4.5884 | 4.6812 | H | 7.7834 | 4.0358 | 9.0269 |
| Si | 13.4031 | 4.5691 | 4.9975 | H | 5.9702 | 3.2488 | 11.0495 |
| Si | 0.0846 | 0.8764 | 6.2657 | H | 6.1515 | 1.6688 | 9.0671 |
| Si | 3.7355 | 0.6259 | 6.2618 | H | 5.7874 | 3.0363 | 7.9638 |
| Si | 0.0918 | 4.4658 | 6.2614 | H | 5.6277 | 4.6076 | 9.9199 |
| Si | 7.7609 | 0.6377 | 6.3155 | H | 4.4696 | 3.2724 | 10.0804 |
| Si | 3.7454 | 4.7106 | 6.2608 | | | | |

^a Zur Strukturoptimierung mit dem Programm VASP ist es notwendig einen sogenannten slab-Ansatz zu verwenden, welcher ein zweidimensionales System innerhalb einer Rechnung mit dreidimensionaler periodischer Randbedingung simuliert.

Tabelle C.33.: Kartesische Koordinaten des zweidimensionalen Systems Essigsäure auf $c(4 \times 2)$ -Si(001) (**15-a**). (PBE/PAW(350 eV))

| Zellenvektoren | | | | | | | |
|-----------------------|----------|---------|----------|--|--|--|--|
| | x | y | z | | | | |
| Vektor 1 | 15.32440 | 0.00000 | 0.00000 | | | | |
| Vektor 2 | 0.00000 | 7.66220 | 0.00000 | | | | |
| Vektor 3 ^a | 0.00000 | 0.00000 | 20.00000 | | | | |

| Atom | x | y | z | Atom | x | y | z |
|------|---------|--------|--------|------|---------|--------|---------|
| Si | 0.0000 | 0.7528 | 0.7760 | Si | 3.7393 | 4.7161 | 6.2648 |
| Si | 3.8311 | 0.7528 | 0.7760 | Si | 11.3940 | 0.8817 | 6.2574 |
| Si | 0.0000 | 4.5839 | 0.7760 | Si | 7.7770 | 4.6893 | 6.2665 |
| Si | 7.6622 | 0.7528 | 0.7760 | Si | 11.3922 | 4.4647 | 6.2543 |
| Si | 3.8311 | 4.5839 | 0.7760 | Si | 0.6147 | 2.6680 | 7.7505 |
| Si | 11.4933 | 0.7528 | 0.7760 | Si | 2.8563 | 2.6740 | 6.9948 |
| Si | 7.6622 | 4.5839 | 0.7760 | Si | 0.9582 | 6.5005 | 7.0156 |
| Si | 11.4933 | 4.5839 | 0.7760 | Si | 8.5599 | 2.6630 | 7.1696 |
| Si | 15.3181 | 2.6680 | 2.1333 | Si | 3.2140 | 6.5097 | 7.7545 |
| Si | 3.8748 | 2.6681 | 2.1600 | Si | 10.8885 | 2.6746 | 7.7392 |
| Si | 15.2996 | 6.4992 | 2.1638 | Si | 8.2818 | 6.5015 | 7.7422 |
| Si | 7.6348 | 2.6677 | 2.1628 | Si | 10.5271 | 6.5045 | 7.0019 |
| Si | 3.8637 | 6.4992 | 2.1488 | H | 14.0670 | 0.7528 | 0.0000 |
| Si | 11.5426 | 2.6681 | 2.1443 | H | 1.2574 | 0.7528 | 0.0000 |
| Si | 7.6197 | 6.4992 | 2.1471 | H | 2.5737 | 0.7528 | 0.0000 |
| Si | 11.5260 | 6.5000 | 2.1611 | H | 5.0885 | 0.7528 | 0.0000 |
| Si | 1.9164 | 2.6666 | 3.4156 | H | 1.2574 | 4.5839 | 0.0000 |
| Si | 5.7539 | 2.6698 | 3.6203 | H | 14.0670 | 4.5839 | 0.0000 |
| Si | 1.9314 | 6.4943 | 3.4160 | H | 6.4048 | 0.7528 | 0.0000 |
| Si | 9.5997 | 2.6692 | 3.4133 | H | 8.9196 | 0.7528 | 0.0000 |
| Si | 5.7450 | 6.4997 | 3.5884 | H | 5.0885 | 4.5839 | 0.0000 |
| Si | 13.4303 | 2.6690 | 3.5724 | H | 2.5737 | 4.5839 | 0.0000 |
| Si | 9.5662 | 6.4974 | 3.4180 | H | 10.2359 | 0.7528 | 0.0000 |
| Si | 13.4123 | 6.5006 | 3.6104 | H | 12.7507 | 0.7528 | 0.0000 |
| Si | 1.9096 | 0.7475 | 4.7315 | H | 8.9196 | 4.5839 | 0.0000 |
| Si | 5.7575 | 0.7400 | 5.0085 | H | 6.4048 | 4.5839 | 0.0000 |
| Si | 1.9146 | 4.5817 | 4.7399 | H | 12.7507 | 4.5839 | 0.0000 |
| Si | 9.5740 | 0.7540 | 4.7318 | H | 10.2359 | 4.5839 | 0.0000 |
| Si | 5.7578 | 4.5988 | 5.0122 | O | 7.1142 | 2.2663 | 11.1680 |
| Si | 13.4044 | 0.7678 | 4.9953 | O | 8.0571 | 2.6511 | 9.1422 |
| Si | 9.5662 | 4.5815 | 4.7378 | C | 6.9375 | 2.3428 | 9.9807 |
| Si | 13.4045 | 4.5713 | 4.9949 | C | 5.7031 | 2.1576 | 9.1788 |
| Si | 0.0903 | 0.8751 | 6.2602 | H | 8.8982 | 2.6911 | 9.6675 |
| Si | 3.7307 | 0.6321 | 6.2484 | H | 5.7995 | 1.2353 | 8.5774 |
| Si | 0.0899 | 4.4622 | 6.2629 | H | 4.8388 | 2.0675 | 9.8479 |
| Si | 7.7833 | 0.6421 | 6.2524 | H | 5.5673 | 2.9931 | 8.4716 |

^a Zur Strukturoptimierung mit dem Programm VASP ist es notwendig einen sogenannten slab-Ansatz zu verwenden, welcher ein zweidimensionales System innerhalb einer Rechnung mit dreidimensionaler periodischer Randbedingung simuliert.

Tabelle C.34.: Kartesische Koordinaten des zweidimensionalen Systems Essigsäure auf $c(4 \times 2)$ -Si(001) (**15-b**). (PBE/PAW(350 eV))

| Zellenvektoren | | | | | | | |
|-----------------------|----------|---------|----------|--|--|--|--|
| | x | y | z | | | | |
| Vektor 1 | 15.32440 | 0.00000 | 0.00000 | | | | |
| Vektor 2 | 0.00000 | 7.66220 | 0.00000 | | | | |
| Vektor 3 ^a | 0.00000 | 0.00000 | 20.00000 | | | | |

| Atom | x | y | z | Atom | x | y | z |
|------|---------|--------|--------|------|---------|--------|---------|
| Si | 0.0000 | 0.7528 | 0.7760 | Si | 3.7422 | 4.7080 | 6.2654 |
| Si | 3.8311 | 0.7528 | 0.7760 | Si | 11.3928 | 0.8539 | 6.2479 |
| Si | 0.0000 | 4.5839 | 0.7760 | Si | 7.7739 | 4.6828 | 6.2423 |
| Si | 7.6622 | 0.7528 | 0.7760 | Si | 11.3930 | 4.4858 | 6.2466 |
| Si | 3.8311 | 4.5839 | 0.7760 | Si | 0.6239 | 2.6680 | 7.7550 |
| Si | 11.4933 | 0.7528 | 0.7760 | Si | 2.8738 | 2.6676 | 7.0092 |
| Si | 7.6622 | 4.5839 | 0.7760 | Si | 0.9601 | 6.4990 | 7.0123 |
| Si | 11.4933 | 4.5839 | 0.7760 | Si | 8.4561 | 2.6705 | 7.2481 |
| Si | 15.3181 | 2.6680 | 2.1333 | Si | 3.2111 | 6.4991 | 7.7551 |
| Si | 3.8748 | 2.6681 | 2.1600 | Si | 10.8374 | 2.6703 | 7.6552 |
| Si | 15.2996 | 6.4992 | 2.1638 | Si | 8.2560 | 6.5000 | 7.7202 |
| Si | 7.6348 | 2.6677 | 2.1628 | Si | 10.4980 | 6.5007 | 7.0077 |
| Si | 3.8637 | 6.4992 | 2.1488 | H | 14.0670 | 0.7528 | 0.0000 |
| Si | 11.5426 | 2.6681 | 2.1443 | H | 1.2574 | 0.7528 | 0.0000 |
| Si | 7.6197 | 6.4992 | 2.1471 | H | 2.5737 | 0.7528 | 0.0000 |
| Si | 11.5260 | 6.5000 | 2.1611 | H | 5.0885 | 0.7528 | 0.0000 |
| Si | 1.9171 | 2.6675 | 3.4172 | H | 1.2574 | 4.5839 | 0.0000 |
| Si | 5.7520 | 2.6683 | 3.6191 | H | 14.0670 | 4.5839 | 0.0000 |
| Si | 1.9323 | 6.4984 | 3.4202 | H | 6.4048 | 0.7528 | 0.0000 |
| Si | 9.6004 | 2.6681 | 3.4110 | H | 8.9196 | 0.7528 | 0.0000 |
| Si | 5.7420 | 6.4998 | 3.5830 | H | 5.0885 | 4.5839 | 0.0000 |
| Si | 13.4292 | 2.6682 | 3.5727 | H | 2.5737 | 4.5839 | 0.0000 |
| Si | 9.5682 | 6.5000 | 3.4212 | H | 10.2359 | 0.7528 | 0.0000 |
| Si | 13.4126 | 6.4996 | 3.6100 | H | 12.7507 | 0.7528 | 0.0000 |
| Si | 1.9179 | 0.7523 | 4.7405 | H | 8.9196 | 4.5839 | 0.0000 |
| Si | 5.7528 | 0.7357 | 5.0044 | H | 6.4048 | 4.5839 | 0.0000 |
| Si | 1.9191 | 4.5824 | 4.7409 | H | 12.7507 | 4.5839 | 0.0000 |
| Si | 9.5633 | 0.7568 | 4.7330 | H | 10.2359 | 4.5839 | 0.0000 |
| Si | 5.7529 | 4.6016 | 5.0037 | O | 7.6768 | 2.6756 | 8.8916 |
| Si | 13.4113 | 0.7671 | 4.9965 | O | 9.4061 | 2.6915 | 10.3848 |
| Si | 9.5641 | 4.5806 | 4.7314 | C | 8.1499 | 2.6883 | 10.0846 |
| Si | 13.4120 | 4.5699 | 4.9962 | C | 7.1685 | 2.6996 | 11.2037 |
| Si | 0.0951 | 0.8773 | 6.2647 | H | 10.0656 | 2.6821 | 9.4947 |
| Si | 3.7409 | 0.6273 | 6.2642 | H | 7.6781 | 2.7108 | 12.1740 |
| Si | 0.0960 | 4.4584 | 6.2643 | H | 6.5195 | 3.5843 | 11.1001 |
| Si | 7.7733 | 0.6570 | 6.2447 | H | 6.5214 | 1.8113 | 11.1199 |

^a Zur Strukturoptimierung mit dem Programm VASP ist es notwendig einen sogenannten slab-Ansatz zu verwenden, welcher ein zweidimensionales System innerhalb einer Rechnung mit dreidimensionaler periodischer Randbedingung simuliert.

Tabelle C.35.: Kartesische Koordinaten des zweidimensionalen Systems Acetaldehyd auf $c(4\times 2)\text{-Si}(001)$ (**16**). (PBE/PAW(350 eV))

| Zellenvektoren | | | | | | | |
|-----------------------|----------|---------|----------|--|--|--|--|
| | x | y | z | | | | |
| Vektor 1 | 15.32440 | 0.00000 | 0.00000 | | | | |
| Vektor 2 | 0.00000 | 7.66220 | 0.00000 | | | | |
| Vektor 3 ^a | 0.00000 | 0.00000 | 20.00000 | | | | |

| Atom | x | y | z | Atom | x | y | z |
|------|---------|--------|--------|------|---------|---------|---------|
| Si | 0.0000 | 0.7528 | 0.7760 | Si | 3.7356 | 4.7066 | 6.2666 |
| Si | 3.8311 | 0.7528 | 0.7760 | Si | 11.3959 | 0.9147 | 6.2660 |
| Si | 0.0000 | 4.5839 | 0.7760 | Si | 7.7647 | 4.6088 | 6.2324 |
| Si | 7.6622 | 0.7528 | 0.7760 | Si | 11.3960 | 4.4403 | 6.2483 |
| Si | 3.8311 | 4.5839 | 0.7760 | Si | 0.6167 | 2.6684 | 7.7553 |
| Si | 11.4933 | 0.7528 | 0.7760 | Si | 2.8661 | 2.6684 | 7.0119 |
| Si | 7.6622 | 4.5839 | 0.7760 | Si | 0.9545 | 6.4996 | 7.0090 |
| Si | 11.4933 | 4.5839 | 0.7760 | Si | 8.4794 | 2.6637 | 7.3341 |
| Si | 15.3181 | 2.6680 | 2.1333 | Si | 3.2062 | 6.5003 | 7.7535 |
| Si | 3.8748 | 2.6681 | 2.1600 | Si | 10.8838 | 2.6868 | 7.7822 |
| Si | 15.2996 | 6.4992 | 2.1638 | Si | 8.3167 | 6.4760 | 7.5816 |
| Si | 7.6348 | 2.6677 | 2.1628 | Si | 10.5944 | 6.5044 | 6.9635 |
| Si | 3.8637 | 6.4992 | 2.1488 | H | 14.0670 | 0.7528 | 0.0000 |
| Si | 11.5426 | 2.6681 | 2.1443 | H | 1.2574 | 0.7528 | 0.0000 |
| Si | 7.6197 | 6.4992 | 2.1471 | H | 2.5737 | 0.7528 | 0.0000 |
| Si | 11.5260 | 6.5000 | 2.1611 | H | 5.0885 | 0.7528 | 0.0000 |
| Si | 1.9168 | 2.6680 | 3.4169 | H | 1.2574 | 4.5839 | 0.0000 |
| Si | 5.7477 | 2.6673 | 3.6123 | H | 14.0670 | 4.5839 | 0.0000 |
| Si | 1.9318 | 6.4988 | 3.4200 | H | 6.4048 | 0.7528 | 0.0000 |
| Si | 9.6030 | 2.6674 | 3.4123 | H | 8.9196 | 0.7528 | 0.0000 |
| Si | 5.7454 | 6.5001 | 3.5877 | H | 5.0885 | 4.5839 | 0.0000 |
| Si | 13.4328 | 2.6665 | 3.5676 | H | 2.5737 | 4.5839 | 0.0000 |
| Si | 9.5666 | 6.4997 | 3.4213 | H | 10.2359 | 0.7528 | 0.0000 |
| Si | 13.4106 | 6.5006 | 3.6148 | H | 12.7507 | 0.7528 | 0.0000 |
| Si | 1.9153 | 0.7530 | 4.7400 | H | 8.9196 | 4.5839 | 0.0000 |
| Si | 5.7488 | 0.7441 | 5.0047 | H | 6.4048 | 4.5839 | 0.0000 |
| Si | 1.9157 | 4.5828 | 4.7404 | H | 12.7507 | 4.5839 | 0.0000 |
| Si | 9.5729 | 0.7547 | 4.7365 | H | 10.2359 | 4.5839 | 0.0000 |
| Si | 5.7423 | 4.5923 | 5.0008 | O | 7.5791 | 2.7303 | 8.9148 |
| Si | 13.4044 | 0.7737 | 4.9981 | C | 7.7130 | 1.9810 | 9.9576 |
| Si | 9.5681 | 4.5824 | 4.7357 | C | 8.6330 | 0.8902 | 10.0663 |
| Si | 13.4087 | 4.5626 | 4.9915 | H | 6.9868 | 2.2002 | 10.7565 |
| Si | 0.0908 | 0.8792 | 6.2628 | H | 9.6147 | 1.1214 | 9.6111 |
| Si | 3.7365 | 0.6305 | 6.2648 | H | 8.7221 | 0.4957 | 11.0859 |
| Si | 0.0912 | 4.4574 | 6.2620 | H | 8.2714 | -0.0079 | 9.3738 |
| Si | 7.7754 | 0.7021 | 6.2356 | | | | |

^a Zur Strukturoptimierung mit dem Programm VASP ist es notwendig einen sogenannten slab-Ansatz zu verwenden, welcher ein zweidimensionales System innerhalb einer Rechnung mit dreidimensionaler periodischer Randbedingung simuliert.

Tabelle C.36.: Kartesische Koordinaten des zweidimensionalen Systems Diethylether auf $c(4\times 2)$ -Si(001) (trans Isomer) (17). (PBE/PAW(350 eV))

| Zellenvektoren | | | | | | | |
|-----------------------|----------|---------|----------|--|--|--|--|
| | x | y | z | | | | |
| Vektor 1 | 15.32440 | 0.00000 | 0.00000 | | | | |
| Vektor 2 | 0.00000 | 7.66220 | 0.00000 | | | | |
| Vektor 3 ^a | 0.00000 | 0.00000 | 20.00000 | | | | |

| Atom | x | y | z | Atom | x | y | z |
|------|---------|--------|--------|------|---------|--------|---------|
| Si | 0.0000 | 0.7528 | 0.7760 | Si | 0.6173 | 2.6725 | 7.7536 |
| Si | 3.8311 | 0.7528 | 0.7760 | Si | 2.8608 | 2.6711 | 6.9992 |
| Si | 0.0000 | 4.5839 | 0.7760 | Si | 0.9559 | 6.5041 | 7.0181 |
| Si | 7.6622 | 0.7528 | 0.7760 | Si | 8.5156 | 2.6649 | 7.2394 |
| Si | 3.8311 | 4.5839 | 0.7760 | Si | 3.2160 | 6.5030 | 7.7575 |
| Si | 11.4933 | 0.7528 | 0.7760 | Si | 10.8718 | 2.6656 | 7.7766 |
| Si | 7.6622 | 4.5839 | 0.7760 | Si | 8.2638 | 6.4994 | 7.7160 |
| Si | 11.4933 | 4.5839 | 0.7760 | Si | 10.5162 | 6.4986 | 6.9987 |
| Si | 15.3181 | 2.6680 | 2.1333 | H | 14.0670 | 0.7528 | 0.0000 |
| Si | 3.8748 | 2.6681 | 2.1600 | H | 1.2574 | 0.7528 | 0.0000 |
| Si | 15.2996 | 6.4992 | 2.1638 | H | 2.5737 | 0.7528 | 0.0000 |
| Si | 7.6348 | 2.6677 | 2.1628 | H | 5.0885 | 0.7528 | 0.0000 |
| Si | 3.8637 | 6.4992 | 2.1488 | H | 1.2574 | 4.5839 | 0.0000 |
| Si | 11.5426 | 2.6681 | 2.1443 | H | 14.0670 | 4.5839 | 0.0000 |
| Si | 7.6197 | 6.4992 | 2.1471 | H | 6.4048 | 0.7528 | 0.0000 |
| Si | 11.5260 | 6.5000 | 2.1611 | H | 8.9196 | 0.7528 | 0.0000 |
| Si | 1.9156 | 2.6661 | 3.4176 | H | 5.0885 | 4.5839 | 0.0000 |
| Si | 5.7512 | 2.6709 | 3.6169 | H | 2.5737 | 4.5839 | 0.0000 |
| Si | 1.9312 | 6.4968 | 3.4174 | H | 10.2359 | 0.7528 | 0.0000 |
| Si | 9.6000 | 2.6668 | 3.4091 | H | 12.7507 | 0.7528 | 0.0000 |
| Si | 5.7434 | 6.5026 | 3.5858 | H | 8.9196 | 4.5839 | 0.0000 |
| Si | 13.4287 | 2.6687 | 3.5758 | H | 6.4048 | 4.5839 | 0.0000 |
| Si | 9.5688 | 6.4944 | 3.4155 | H | 12.7507 | 4.5839 | 0.0000 |
| Si | 13.4093 | 6.5001 | 3.6169 | H | 10.2359 | 4.5839 | 0.0000 |
| Si | 1.9112 | 0.7481 | 4.7406 | O | 7.6076 | 2.6689 | 8.9158 |
| Si | 5.7615 | 0.7417 | 5.0054 | C | 6.1388 | 2.5432 | 8.8597 |
| Si | 1.9083 | 4.5824 | 4.7408 | C | 5.4577 | 3.5595 | 9.7418 |
| Si | 9.5740 | 0.7503 | 4.7218 | C | 8.2555 | 2.1889 | 10.1568 |
| Si | 5.7575 | 4.6004 | 5.0062 | C | 8.8253 | 3.3509 | 10.9308 |
| Si | 13.3921 | 0.7698 | 5.0047 | H | 5.8951 | 2.7070 | 7.7994 |
| Si | 9.5658 | 4.5785 | 4.7309 | H | 5.8918 | 1.4996 | 9.1110 |
| Si | 13.3891 | 4.5675 | 5.0049 | H | 5.7602 | 4.5797 | 9.4669 |
| Si | 0.0851 | 0.8775 | 6.2649 | H | 4.3690 | 3.4800 | 9.5934 |
| Si | 3.7405 | 0.6304 | 6.2586 | H | 5.6617 | 3.3925 | 10.8087 |
| Si | 0.0833 | 4.4670 | 6.2653 | H | 7.4850 | 1.6327 | 10.7086 |
| Si | 7.7916 | 0.6583 | 6.2346 | H | 9.0347 | 1.4843 | 9.8322 |
| Si | 3.7375 | 4.7124 | 6.2584 | H | 8.0464 | 4.0697 | 11.2170 |
| Si | 11.3745 | 0.8858 | 6.2656 | H | 9.3095 | 2.9710 | 11.8434 |
| Si | 7.7814 | 4.6739 | 6.2481 | H | 9.5872 | 3.8704 | 10.3323 |
| Si | 11.3726 | 4.4474 | 6.2683 | | | | |

^a Zur Strukturoptimierung mit dem Programm VASP ist es notwendig einen sogenannten slab-Ansatz zu verwenden, welcher ein zweidimensionales System innerhalb einer Rechnung mit dreidimensionaler periodischer Randbedingung simuliert.


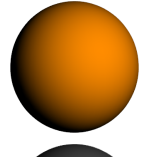
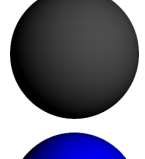
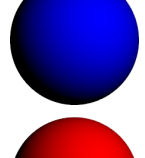
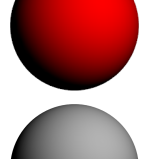
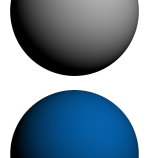
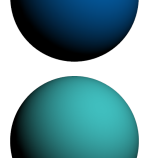
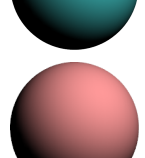
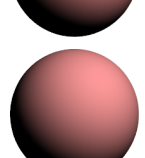
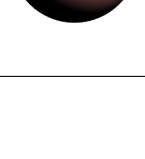
Tabelle C.37.: Kartesische Koordinaten des zweidimensionalen Systems Tetrahydrofuran auf $c(4\times 2)$ -Si(001) (**18**). (PBE/PAW(350 eV))

| Zellenvektoren | | | | | | | |
|-----------------------|----------|---------|----------|--|--|--|--|
| | x | y | z | | | | |
| Vektor 1 | 15.32440 | 0.00000 | 0.00000 | | | | |
| Vektor 2 | 0.00000 | 7.66220 | 0.00000 | | | | |
| Vektor 3 ^a | 0.00000 | 0.00000 | 20.00000 | | | | |

| Atom | x | y | z | Atom | x | y | z |
|------|--------|---------|--------|------|---------|---------|---------|
| Si | 0.7528 | 0.0000 | 0.7760 | Si | 4.4631 | 11.4148 | 6.2601 |
| Si | 0.7528 | 3.8311 | 0.7760 | Si | 2.6706 | 0.6257 | 7.8017 |
| Si | 4.5839 | 0.0000 | 0.7760 | Si | 2.6730 | 2.9749 | 7.2504 |
| Si | 0.7528 | 7.6622 | 0.7760 | Si | 6.4992 | 0.9769 | 6.9996 |
| Si | 4.5839 | 3.8311 | 0.7760 | Si | 2.6685 | 8.6359 | 6.9942 |
| Si | 0.7528 | 11.4933 | 0.7760 | Si | 6.4803 | 3.2307 | 7.6973 |
| Si | 4.5839 | 7.6622 | 0.7760 | Si | 2.6666 | 10.8785 | 7.7445 |
| Si | 4.5839 | 11.4933 | 0.7760 | Si | 6.5005 | 8.2828 | 7.7591 |
| Si | 2.6683 | 0.0000 | 2.1305 | Si | 6.5002 | 10.5458 | 7.0155 |
| Si | 2.6685 | 3.8772 | 2.1594 | H | 0.7528 | 14.0670 | 0.0000 |
| Si | 6.4995 | 15.2968 | 2.1627 | H | 0.7528 | 1.2574 | 0.0000 |
| Si | 2.6679 | 7.6368 | 2.1631 | H | 0.7528 | 2.5737 | 0.0000 |
| Si | 6.4994 | 3.8636 | 2.1496 | H | 0.7528 | 5.0885 | 0.0000 |
| Si | 2.6686 | 11.5488 | 2.1447 | H | 4.5839 | 1.2574 | 0.0000 |
| Si | 6.4990 | 7.6153 | 2.1482 | H | 4.5839 | 14.0670 | 0.0000 |
| Si | 6.4997 | 11.5307 | 2.1587 | H | 0.7528 | 6.4048 | 0.0000 |
| Si | 2.6642 | 1.9210 | 3.4149 | H | 0.7528 | 8.9196 | 0.0000 |
| Si | 2.6683 | 5.7584 | 3.6164 | H | 4.5839 | 5.0885 | 0.0000 |
| Si | 6.5017 | 1.9232 | 3.4247 | H | 4.5839 | 2.5737 | 0.0000 |
| Si | 2.6655 | 9.6064 | 3.4117 | H | 0.7528 | 10.2359 | 0.0000 |
| Si | 6.5005 | 5.7416 | 3.5882 | H | 0.7528 | 12.7507 | 0.0000 |
| Si | 2.6679 | 13.4378 | 3.5751 | H | 4.5839 | 8.9196 | 0.0000 |
| Si | 6.4965 | 9.5628 | 3.4048 | H | 4.5839 | 6.4048 | 0.0000 |
| Si | 6.4990 | 13.4157 | 3.6194 | H | 4.5839 | 12.7507 | 0.0000 |
| Si | 0.7547 | 1.9287 | 4.7412 | H | 4.5839 | 10.2359 | 0.0000 |
| Si | 0.7407 | 5.7374 | 5.0073 | O | 2.7423 | 3.8660 | 8.9232 |
| Si | 4.5794 | 1.9199 | 4.7272 | C | 2.9650 | 5.3378 | 8.8731 |
| Si | 0.7458 | 9.5878 | 4.7326 | C | 2.3291 | 5.8592 | 10.1463 |
| Si | 4.5960 | 5.7406 | 5.0048 | C | 1.1676 | 4.8835 | 10.3759 |
| Si | 0.7698 | 13.4387 | 5.0058 | C | 1.7602 | 3.5418 | 9.9986 |
| Si | 4.5843 | 9.5894 | 4.7339 | H | 2.46151 | 5.70914 | 7.96573 |
| Si | 4.5657 | 13.4382 | 5.0061 | H | 4.04963 | 5.48445 | 8.78769 |
| Si | 0.8940 | 0.1240 | 6.2810 | H | 3.0449 | 5.8264 | 10.9808 |
| Si | 0.6642 | 3.7165 | 6.2529 | H | 1.9899 | 6.8969 | 10.0211 |
| Si | 4.4442 | 0.1242 | 6.2770 | H | 0.8050 | 4.8874 | 11.4121 |
| Si | 0.6251 | 7.7595 | 6.2554 | H | 0.3204 | 5.1155 | 9.7106 |
| Si | 4.6637 | 3.7085 | 6.2289 | H | 2.3401 | 3.0658 | 10.8008 |
| Si | 0.8736 | 11.4141 | 6.2568 | H | 1.0378 | 2.8316 | 9.5732 |
| Si | 4.7111 | 7.7614 | 6.2557 | | | | |

^a Zur Strukturoptimierung mit dem Programm VASP ist es notwendig einen sogenannten slab-Ansatz zu verwenden, welcher ein zweidimensionales System innerhalb einer Rechnung mit dreidimensionaler periodischer Randbedingung simuliert.

Tabelle C.39.: *Darstellung der Element-Farb-Zuordnung.*

| | |
|---|-----------|
|  | H |
|  | He |
|  | C |
|  | N |
|  | O |
|  | Mg |
|  | Si |
|  | Ti |
|  | Cu |
|  | Pd |
